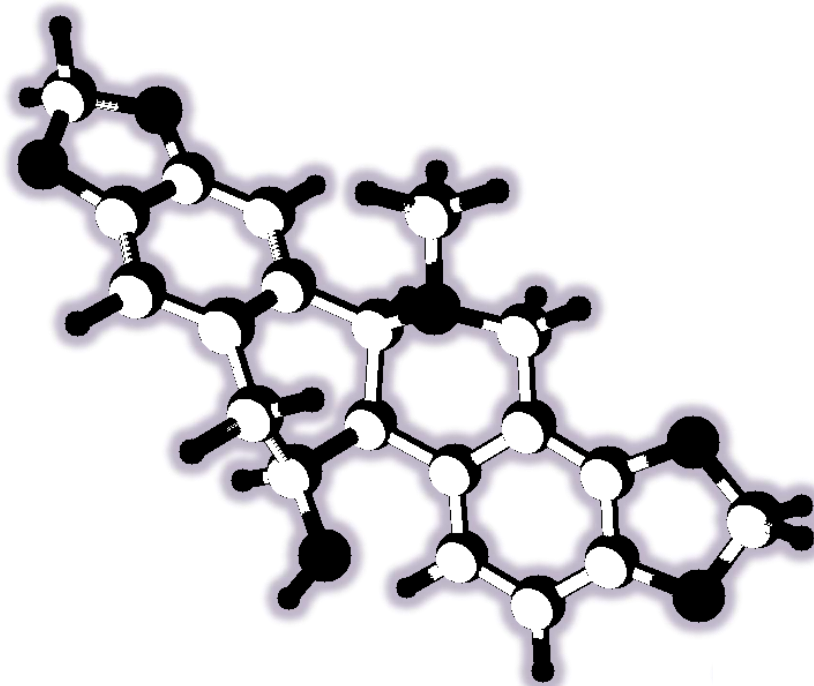


CHEMIA ORGANICZNA



REAKCJE ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH

Etap 0. i 1.

ZADANIE 1.

10 reakcji organicznych

Napisać stechiometryczne równania następujących reakcji:

- alkohol p-hydroksybenzylowy + HBr / H₂O
- alkohol p-hydroksybenzylowy + NaOH / H₂O
- etylobenzen + brom wobec światła
- 2-metylo-2-buten + KMnO₄, ΔT
- acetonitryl + NaOH / H₂O
- nitrobenzen + cynk + HCl
- 1,2,3,5-tetra-O-metylo-α-D-rybofuranaza + H₂O / H⁺
- aldehyd 1-naftoesowy + NaOH / H₂O
- p-toluidyna + NaNO₂, HCl, 0°C
- 2-butanol + jod + NaOH

ZADANIE 2.

Reakcje związku magnezoorganicznego

Czym należy podzielać na jodek fenylomagnezowy aby otrzymać (po następczej hydrolizie) następujące związki:

- | | |
|------------------------|---------------------|
| a) difenyloetan? | e) acetofenon? |
| b) 1-fenyloetan? | f) kwas benzoesowy? |
| c) 2-fenyloetan? | g) tiofenol? |
| d) 2-fenylo-2-butanol? | h) 3-fenylopropen? |

ZADANIE 3.

Synteza organiczna

Podać metody syntezy poniższych związków ze wskazanych substratów:

- 2-heksyn z 1-BROMOPROPANU.
- kwas 2-bromo-4-nitrobenzoesowy z TOLUENU.
- kwas 3-bromo-5-nitrobenzoesowy z TOLUENU.
- m-nitrobenzonitryl z NITROBENZENU (wykorzystać reakcję diazowania).
- 2-metylo-1,3-pentanodiol z 1-PROPANOLU (wykorzystać kondensację aldolową).
- dibenzylaminę (bez domieszek innych amin) z TOLUENU.

ZADANIE 4.
Identyfikacja związku heteroaromatycznego

Heteroaromatyczny związek **A** poddano następującym reakcjom:

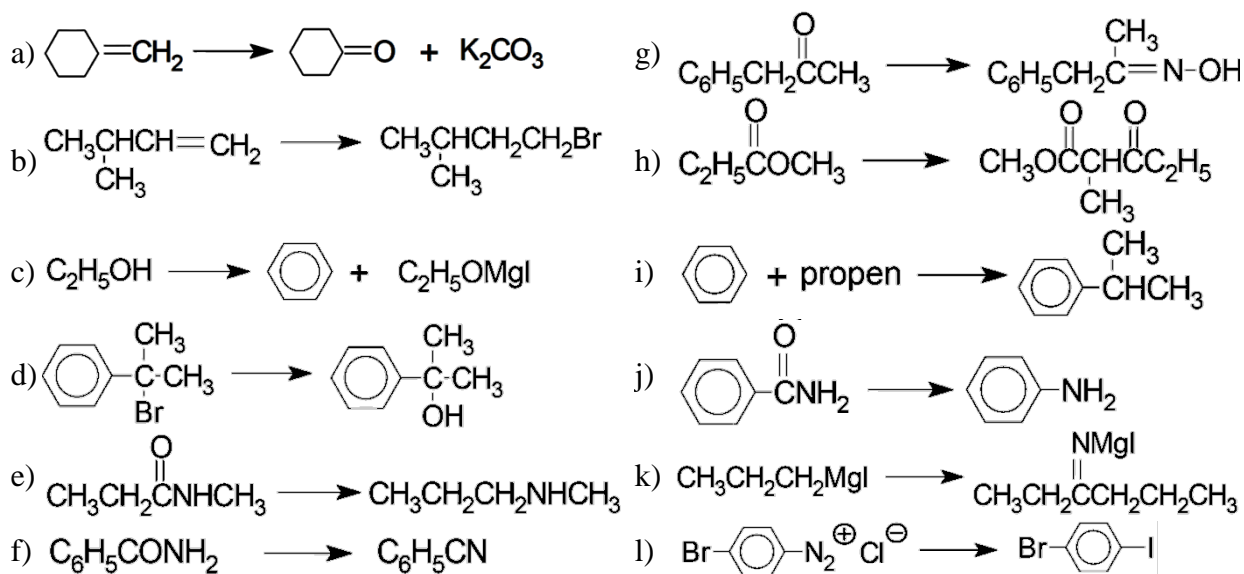
- całkowita redukcja (uwodornienie) z zachowaniem układu(ów) cyklicznego(ych).
- wyczerpujące metylowanie jodkiem metylu (1 mol substratu reaguje z 2 molami jodku metylu).
- działanie wilgotnym tlenkiem srebra i ogrzewanie (eliminacja Hofmanna).
- wyodrębnienie i uwodornienie głównego produktu eliminacji.
- ponowne wyczerpujące metylowanie z jodkiem metylu.
- ponowna eliminacja Hofmanna.

W wyniku powyżej opisanych przemian jako główny produkt otrzymano 3-etylocykloheksen (3-etylocykloheks-1-en).

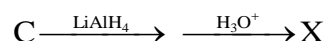
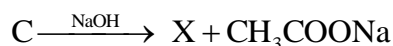
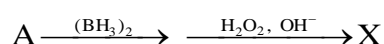
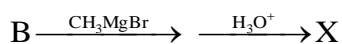
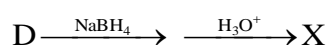
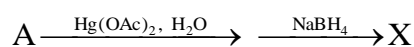
Polecenie: Podaj wzór strukturalny związku **A** i zapisz schematy przedstawionych wyżej reakcji.

ZADANIE 5.
Uzupełnienie równań reakcji organicznych

Podać brakujące substraty (organiczne i nieorganiczne) oraz warunki poniższych reakcji:


ZADANIE 6.
Reakcje związków organicznych.

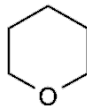
Poniżej przedstawiono schematy reakcji, które prowadzą do otrzymania tego samego produktu **X** o masie molowej 46. Zidentyfikować substraty **A – D**.



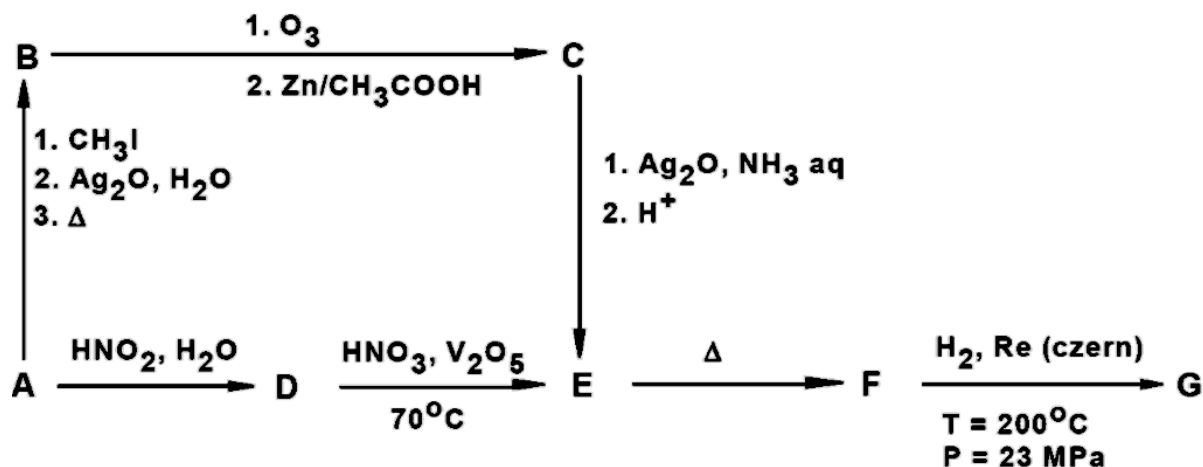
ZADANIE 7.

Uzupełnienie schematu reakcji

Związek **A** poddano niżej podanym reakcjom, wyodrębniając za każdym razem główny produkt **B – G**. Podać wzory strukturalne związków **A – F**, wiedząc, że związek **G** to tetrahydropiran:



a wzór sumaryczny związku **F** wynosi $C_5H_6O_3$.



ZADANIE 8.

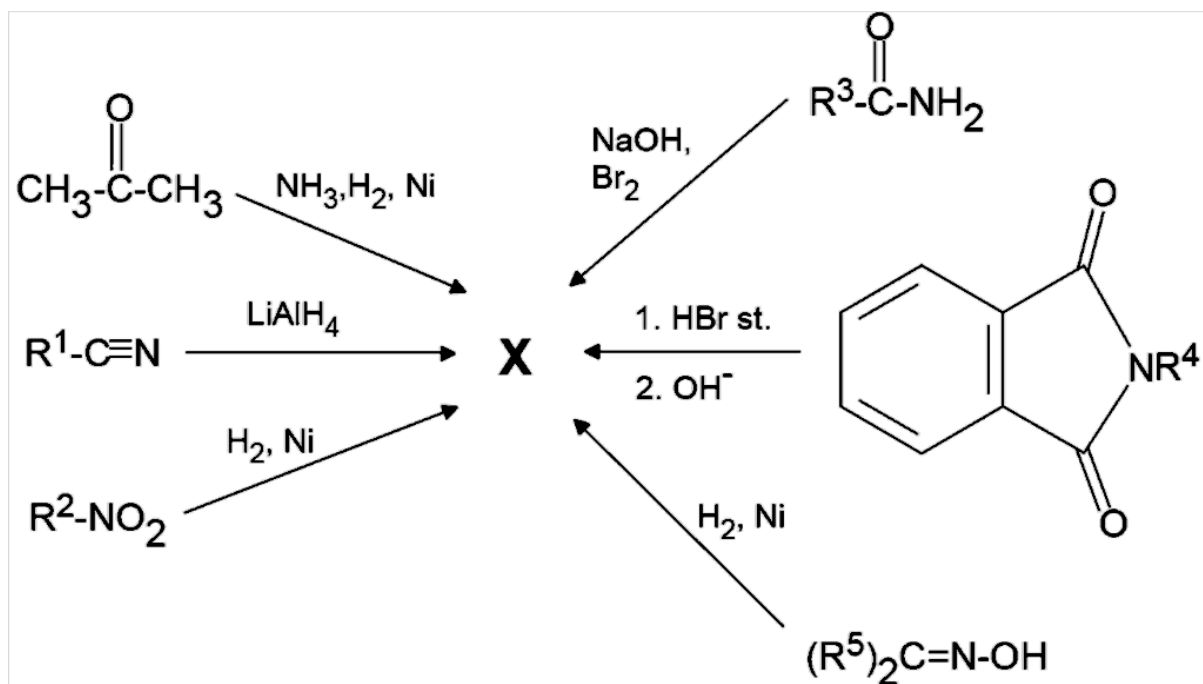
Reakcje organiczne

Napisać stechiometryczne równania następujących reakcji:

- metylenocykloheksen + $KMnO_4 / H_2O$, w temp. pokojowej
- D-galaktoza + H_2 / Pt
- acetofenon + benzaldehyd + $NaOH / H_2O$
- chlorek acetylu + metyloamina (nadmiar)
- nitrometan + żelazo + HCl
- chlorek p-chlorobenzylu + H_2O
- acetamid + $NaOH / H_2O$
- benzonitryl + H_2SO_4 / H_2O
- 1-bromo-3-metylobutan + $NaOH / H_2O$
- 2-bromo-2-metylobutan + $NaOH / H_2O$

ZADANIE 9.**Synteza organiczna**

W poniższym schemacie jedna z reakcji znalazła się omyłkowo, gdyż jej produkt nie jest identyczny z produktami pozostałych pięciu reakcji.



Podaj:

- wzór związku **X** –wspólnego produktu pięciu reakcji w powyższym schemacie.
- która reakcja nie może prowadzić do produktu **X** ?
- wzory strukturalne związków, z których (w powyższym schemacie) tworzy się związek **X**.
- jak i z jakich substratów można otrzymać poszczególne związki z punktu c)?

ZADANIE 10.**Synteza estrów**

Podaj schematy reakcji prowadzących do otrzymania jak największej liczby estrów, mając do dyspozycji: etanol, *tert*-butanol (2-metylo-2-propanol), alkohol benzyłowy i izopropanol (2-propanol) oraz nadmanganian potasu i kwas nieorganiczny. Nazwij otrzymane estry.

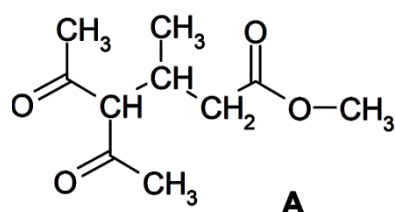
ZADANIE 11.**Rozdział mieszaniny związków organicznych**

Zaproponuj możliwie najprostszą metodę rozdzielenia mieszaniny następujących związków: kwas benzoesowy, anilina, naftalen, fenol, mając do dyspozycji eter dietylowy oraz wodne roztwory HCl, NaOH i NaHCO₃. Jeżeli w trakcie rozdzielania mogą zachodzić reakcje chemiczne, zobrazuj je odpowiednimi równaniami i nazwij ich produkty.

ZADANIE 15.**Identyfikacja związków organicznych**

Siedem różnych związków (1 – 7) poddano spalaniu, w wyniku czego, otrzymano dwutlenek węgla i wodę. Z jednogramowych próbek otrzymano po 2,2 g CO₂ i 0,72 g H₂O. Stosując spektrometrię mas ustalono, że pik molekularny w przypadku wszystkich próbek ma wartość m/e = 100. Narysuj wzory strukturalne wszystkich analizowanych związków wiedząc, że:

- Związek **1** i **2** reagują ze sobą (addycja Michaela), w wyniku czego powstaje przedstawiony na schemacie produkt **A**. Związek **1** daje pozytywny wynik w próbie jodoformowej.



- Związek **3** jest sześcioczłonowym związkiem cyklicznym. Pod wpływem zasady ulega hydrolizie do związku acyklicznego, który w kwaśnym środowisku może ponownie ulegać cyklizacji.
- Związek **4** i **5** dają pozytywny wynik w próbie Tollensa. W widmie ¹H NMR tych związków obserwujemy po sygnały, przy czym w widmie związku **5** obserwujemy wyłącznie singlety. Związek **5** ma budowę cykliczną, a **4** – acykliczną.
- Związek **6** jest termodynamicznie trwalszym produktem reakcji Wittiga związku karbonylowego z ylidem fosforowym, który otrzymano z trifenylofosfiny i kwasu β-bromopropionowego.
- Związek **7** tworzy się w wyniku reakcji symetrycznego cyklopentenolu z kwasem nadbenzoesowym (nie uwzględniać możliwych stereozomerów).

ZADANIE 16.**Reakcje związków organicznych**

Niżej przedstawiono schematy reakcji przebiegających z udziałem związków organicznych.

Polecenie: Uzupełnij schematy podając wzory produktów reakcji:

1. $R-CHO + Cu(OH)_2 \xrightarrow{\Delta T} \longrightarrow$
2. $R-CHO + H_2N-NH-C_6H_5 \longrightarrow$
3. $R-CHO + 2 C_2H_5OH \xrightarrow{H^+} \longrightarrow$
4. $R-CH_2CHO + C_6H_5CHO \xrightarrow{OH^-} \longrightarrow$
5. $R-NH_2 + C_6H_5COCl \longrightarrow$
6. $ArH + C_6H_5COCl \xrightarrow{AlCl_3} \longrightarrow$
7. $R-COOH + B_2H_6 \xrightarrow{THF} \longrightarrow$
8. $R-CONHMe + LiAlH_4 \longrightarrow$
9. $R_2C=O + LiAlH_4 \longrightarrow$
10. $Me_2C=O + I_2 \xrightarrow{OH^-} \longrightarrow$

Skróty stosowane w schematach:

R – reszta węglowodorowa

Ar – reszta węglowodoru aromatycznego

Me – grupa metylowa

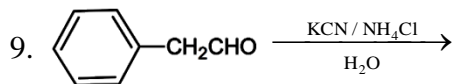
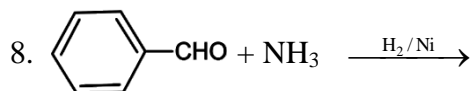
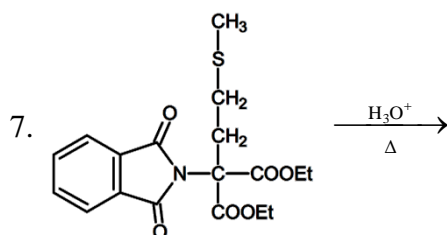
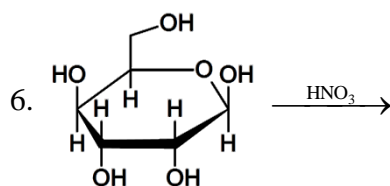
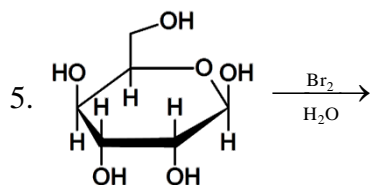
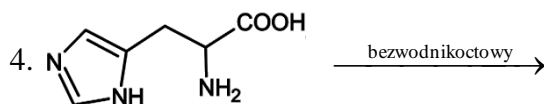
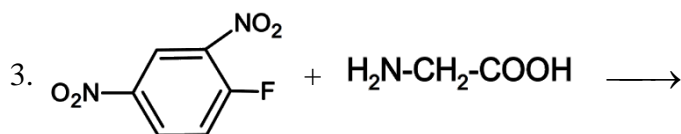
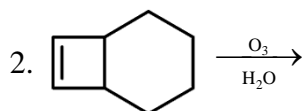
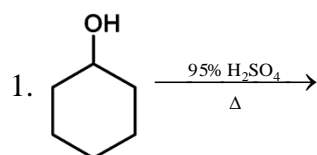
C₆H₅ – grupa fenylova

THF – tetrahydrofuran

ΔT – ogrzewanie

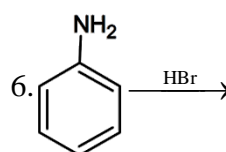
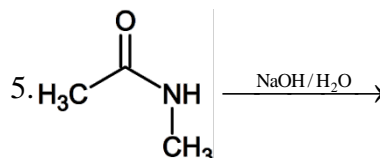
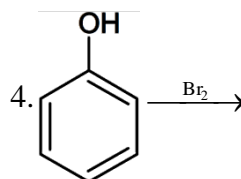
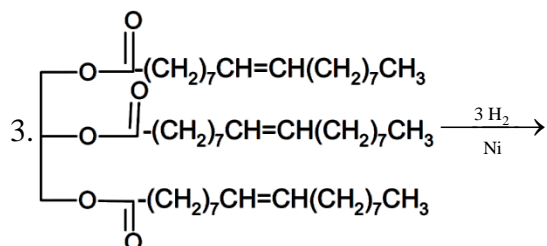
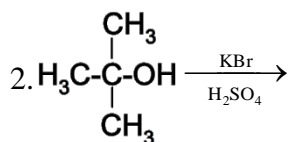
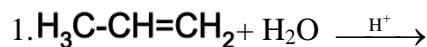
ZADANIE 17.**Reakcje związków organicznych**

Podaj wzory i nazwy produktów przedstawionych poniżej reakcji:

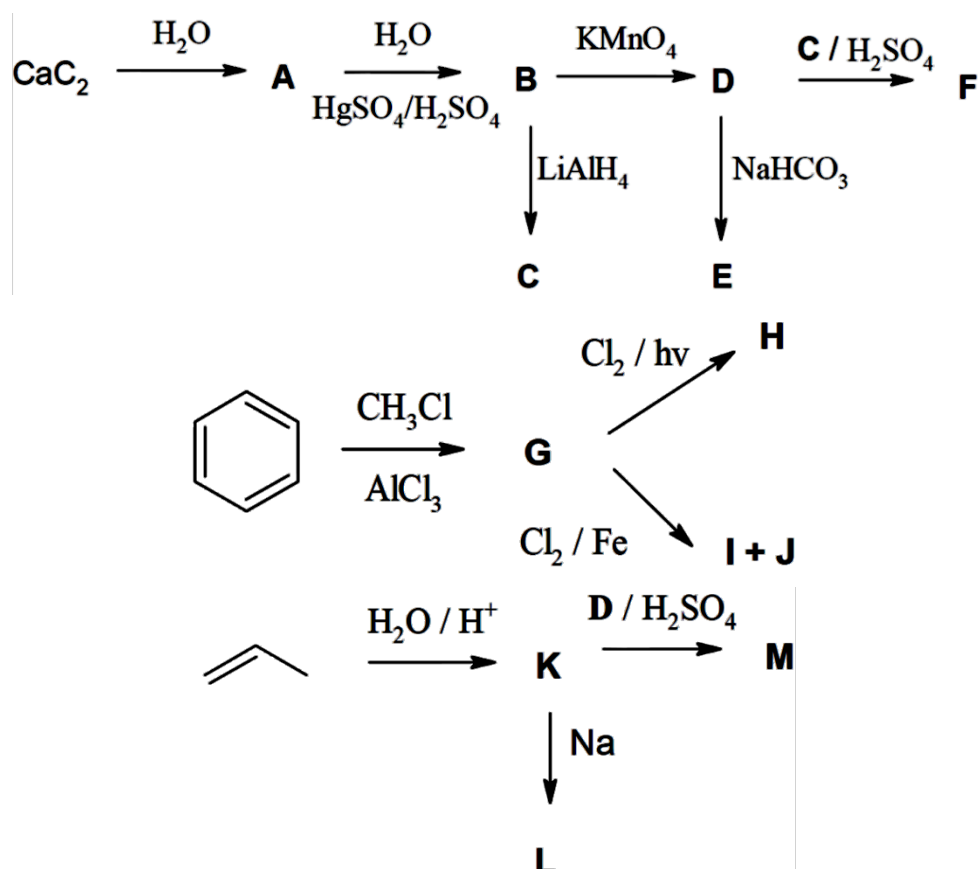


ZADANIE 18.
Reakcje związków organicznych

Uzupełnij poniższe schematy podając odpowiednie produkty reakcji:

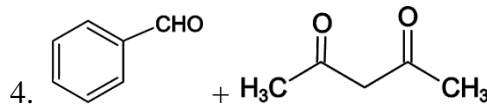
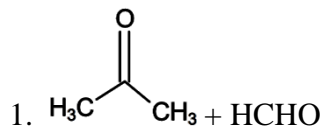

ZADANIE 19.
Proste przekształcenia związków organicznych

W podanych niżej trzech schematach przekształceń związków organicznych, występują substancje oznaczone literami A – M.

Polecenie: Uzupełnij schematy wpisując w miejsce liter odpowiednie wzory półstrukturalne lub szkieletowe.


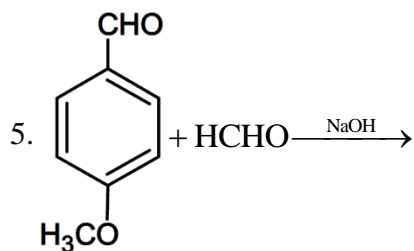
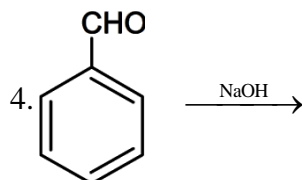
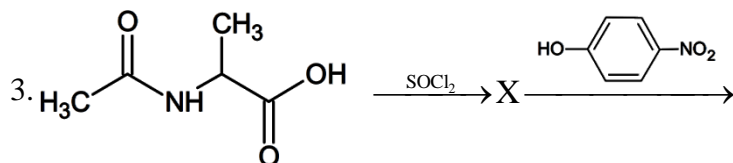
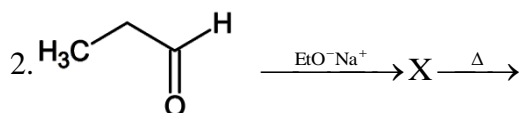
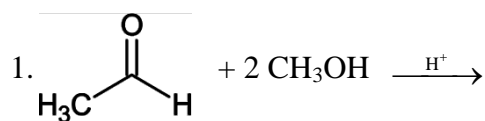
ZADANIE 20.**Reakcje związków organicznych**

A. Poniższe wzory przedstawiają cztery zestawy związków będących produktami ozonolizy w warunkach redukujących.



Polecenie: Przedstaw za pomocą wzorów strukturalnych (szkieletowych) substraty tych czterech reakcji ozonolizy.

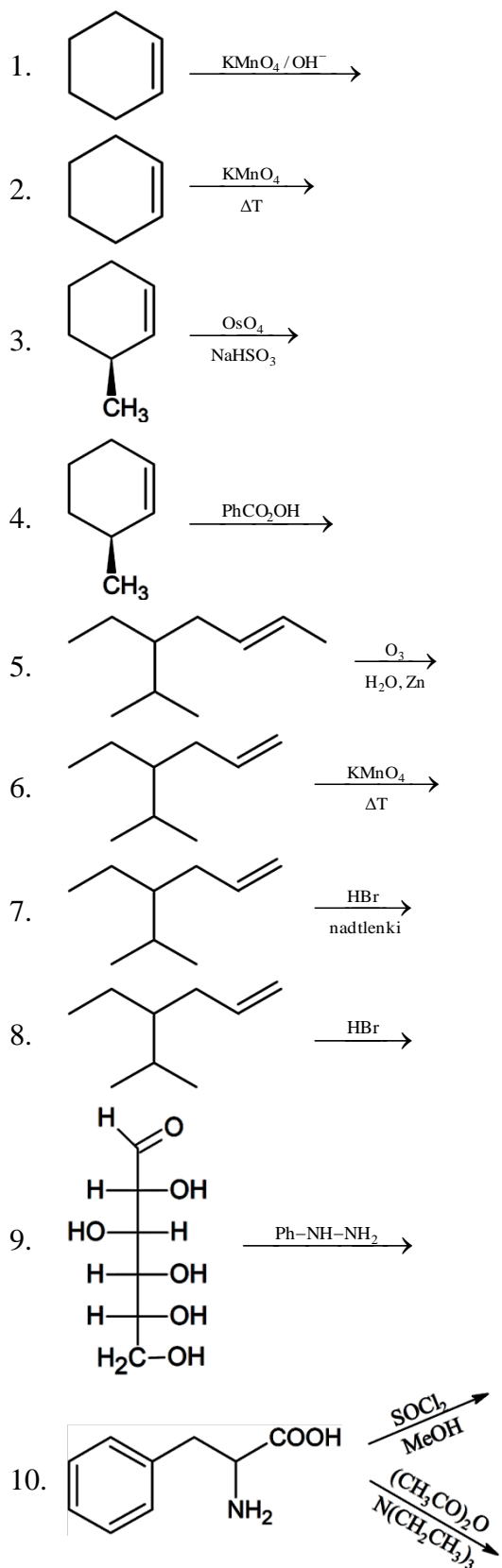
B. Uzupełnij poniższe schematy podając wzory produktów przedstawionych reakcji:



ZADANIE 21.
Chemia organiczna w reakcjach

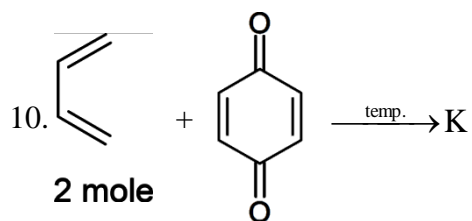
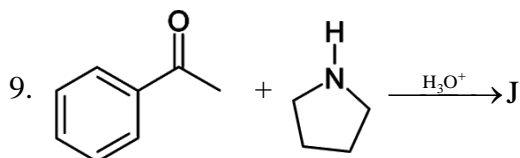
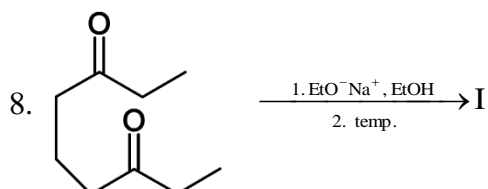
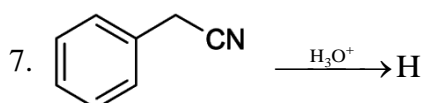
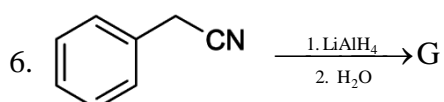
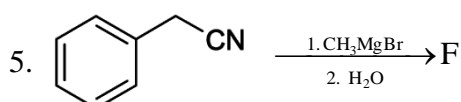
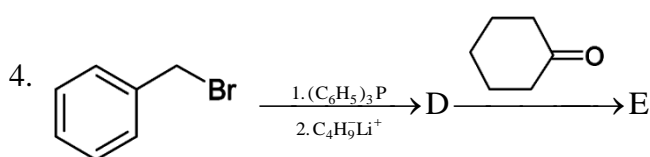
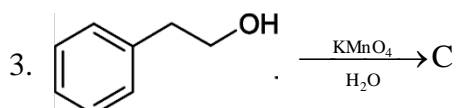
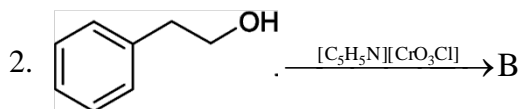
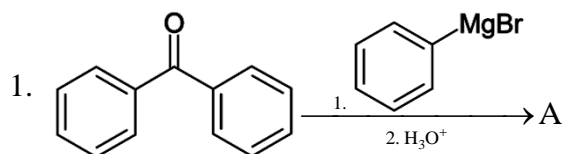
Niżej przedstawiono schematy przemian przebiegających z udziałem związków organicznych.

Polecenie: Uzupełnij schematy podając wzory produktów reakcji.



ZADANIE 22.**Reakcje organiczne**

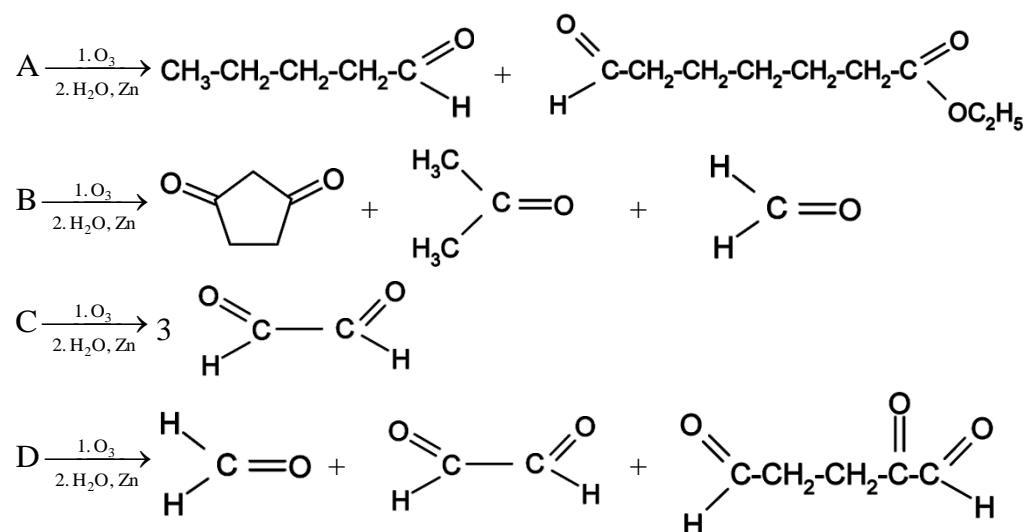
Narysuj wzory produktów reakcji opisanych poniższymi schematami:



ZADANIE 23.**Analiza alkenów - ustalanie położenia podwójnego wiązania**

Ozonoliza, czyli utlenianie alkenów ozonem, jest metodą stosowaną w badaniach nad budową związków nienasyconych mających na celu ustalenie położenia podwójnych wiązań. Ozon łatwo reaguje z podwójnymi wiązaniami w niskich temperaturach, podczas gdy inne grupy funkcyjne, ewentualnie obecne w cząsteczce, są najczęściej odporne na jego działanie. W wyniku reakcji z ozonem i hydrolizy utworzonego ozonku w obecności czynnika redukującego (np. Zn, $(\text{CH}_3)_2\text{S}$), cząsteczka alkenu rozpada się tworząc mieszaninę aldehydów i ketonów. Na podstawie analizy tych produktów można ustalić położenie podwójnego wiązania w cząsteczce nienasyconego związku.

Związki nienasycone A, B, C i D poddano degradacji: reakcji z ozonem i następnie hydrolizie otrzymanych ozonków. Otrzymane produkty przedstawione są na poniższych schematach.

Polecenia:

- Na podstawie analizy produktów degradacji zaproponuj wzory strukturalne związków A, B, C.
- Przedstaw możliwe izomery konstytucyjne związku D, których degradacja prowadzi do tych samych produktów.

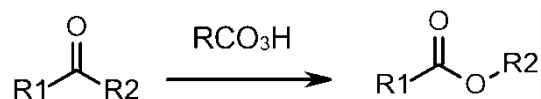
ZADANIE 24.**Reakcje cykloheksenu**

Na cykloheksen podziałano podanymi niżej odczynnikami. Narysuj wzory przestrzenne produktów reakcji (uwzględnij, tam gdzie jest to możliwe, stereospecyfikę reakcji).

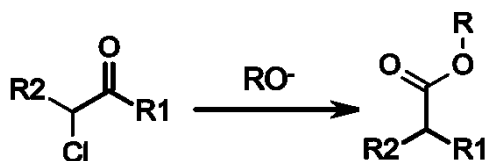
- Br_2
- roztworem KMnO_4 w temp. pokojowej
- O_3 a następnie $\text{Zn} / \text{H}_2\text{O}$
- $\text{Cl}_2 / \text{H}_2\text{O}$
- NBS
- NBS a następnie KOH / EtOH

ZADANIE 25.**Nietypowe syntezy estrów i amidów**

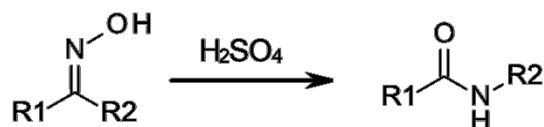
Estry i amidy najczęściej otrzymuje się w reakcji zaktywowanego kwasu karboksylowego odpowiednio z alkoholem lub aminą. Niekiedy jednak, związki te można otrzymać w bardziej nietypowy sposób, w wyniku różnego rodzaju przegrupowań. Jedną z takich "niekonwencjonalnych" metod syntezy estrów jest reakcja ketonów z nadkwasami, odkryta przez niemieckich chemików Baeyera i Villigera:



Innym przykładem nietypowej syntezy estrów jest przegrupowanie Favorskiego, któremu ulegają α -halogenoketony w środowisku zasadowym:

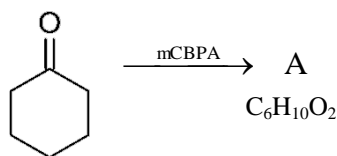


Syntezy amidów można dokonać na przykład działając w środowisku kwaśnym na oksymy (można zastosować kwas Broensteda jak i Lewisa). Jest to tzw. przegrupowanie Beckmana:

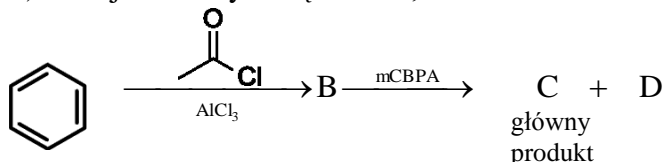


Mechanizm wszystkich trzech przegrupowań łączy to, że na pewnym etapie następuje zerwanie wiązania C–C i migracja jednego z podstawników (R) do heteroatomu (N lub O). Jeśli w cząsteczce występują dwie różne grupy mogące ulegać migracji (czyli np. jeśli w przypadku przegrupowania powyżej $\text{R1} \neq \text{R2}$) problemem okazuje się jej selektywność – teoretycznie w wyniku reakcji może powstawać mieszanina dwóch produktów. Często jednak jeden z produktów powstaje w przewadze. Wynika to z faktu, że "migracji" najmniej chętnie ulegają podstawniki pierwszorzędowe, a chętniej podstawniki wyższego rzędu oraz aromatyczne. Z wymienionymi przegrupowaniami oraz problemem selektywności zapoznasz się bliżej rozwiązując poniższe problemy.

a) Podaj strukturę związku A:



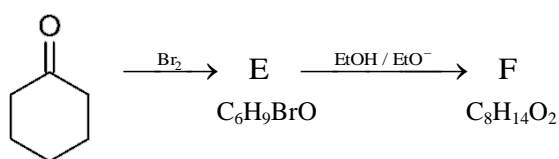
b) Podaj struktury związków B, C i D:



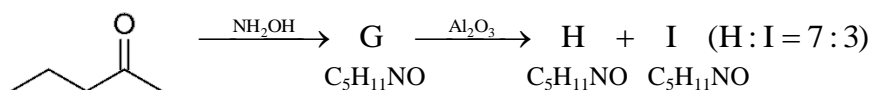
Związek C: $^1\text{H NMR}$ w CDCl_3 , δ [ppm]: 2,30 (3H, s); 7,05-7,40 (5H, m)

Związek D: $^1\text{H NMR}$ w CDCl_3 , δ [ppm]: 3,89 (3H, s); 7,35-8,0 (5H, m)

c) Podaj struktury związków E i F:



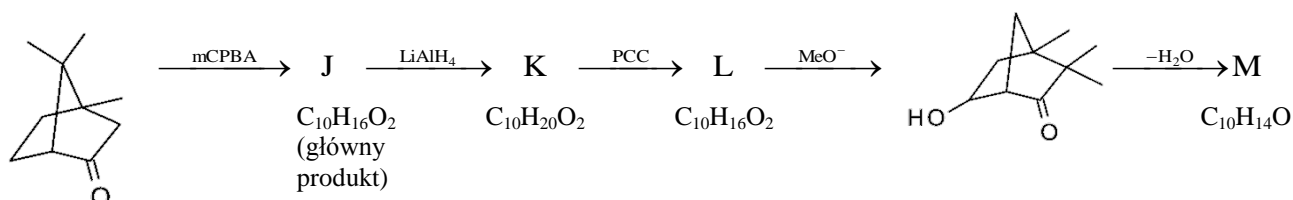
d) Podaj struktury związków G, H oraz I:



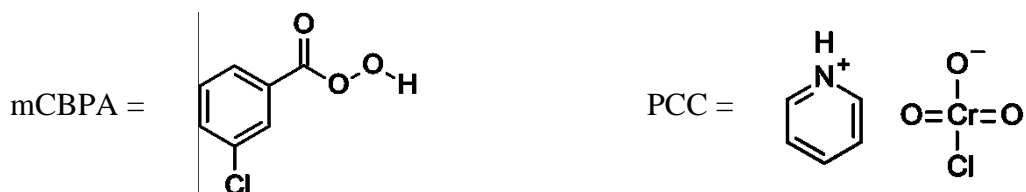
Związek H: ^1H NMR w CDCl_3 , δ [ppm]: 0,93 (3H, t); 1,52 (2H, m); 2,08 (3H, s); 3,20 (2H, m); 8,02 (1H, t)

Związek I: ^1H NMR w CDCl_3 , δ [ppm]: 0,92 (3H, t); 1,62 (2H, m); 2,23 (2H, t); 2,78 (3H, s); 5,53 (1H, q)

e) Podaj struktury związków J, K, L i M:



Objaśnienia:



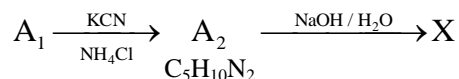
PCC to łagodny utleniacz, który umożliwia przekształcenie alkoholi pierwszo- i drugorzędowych w odpowiednie związki karbonylowe.

Oznaczenia w NMR: s = singlet d = dublet t = tryplet q = kwartet m = multiplet

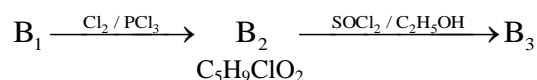
ZADANIE 26.**Metody otrzymywania aminokwasów**

W celu otrzymania aminokwasów można zastosować kilka różnych metod, które prowadzą do otrzymania odpowiednich związków w postaci mieszaniny racemicznej. Poniżej przedstawione są trzy różne metody prowadzące do tego samego aminokwasu X:

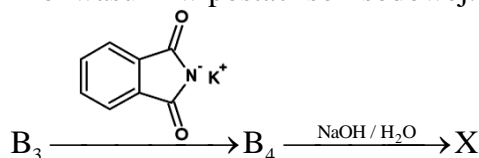
- A. Synteza Streckera polega na przeprowadzeniu reakcji między aldehydem a mieszaniną KCN i NH_4Cl . Po hydrolizie zasadowej związku przejściowego A_2 otrzymuje się aminokwas X w postaci soli sodowej. Skład procentowy aldehydu A_1 jest następujący C 67%, H 11%, resztę stanowi tlen. Wiadomo ponadto, że w widmie NMR widoczne są trzy sygnały o następującym stosunku intensywności: 1:1:6.



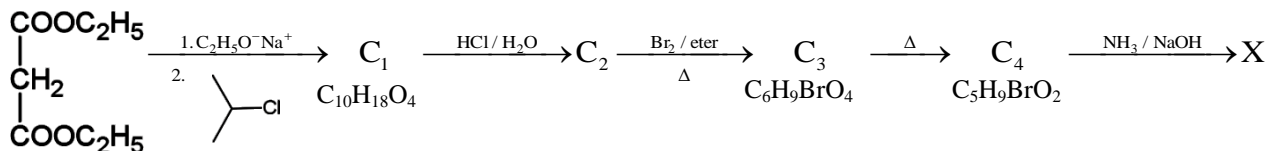
- B. Synteza Gabriela polega na zastosowaniu ftalimidku potasu jako źródła azotu. Substrat B_3 do otrzymywania aminokwasu X otrzymuje się zgodnie z poniższym schematem:



Reakcja substytucji nukleofilowej związku B_3 z ftalimidkiem potasu, a następnie hydroliza zasadowa prowadzi do aminokwasu X w postaci soli sodowej:



- C. Synteza z zastosowaniem estru malonowego. Ester malonowy to związek szeroko stosowany w syntezie organicznej ze względu na łatwość alkirowania, wynikającą z kwasowego charakteru protonów grupy CH_2 .

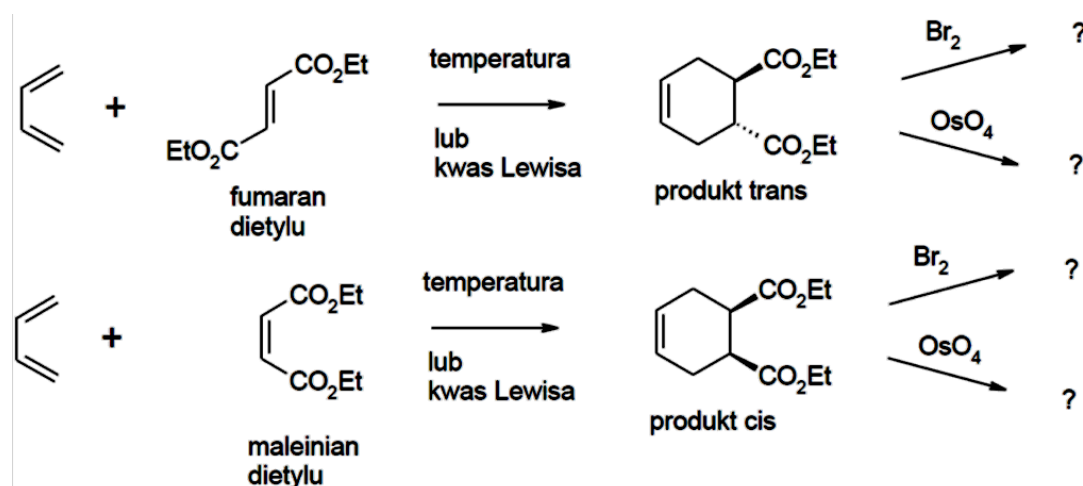
Polecenia:

- Podaj wzór sumaryczny związku A_1 oraz wytłumaczenie obserwacji dotyczących widma NMR
- Podaj wzory strukturalne, półstrukturalne lub szkieletowe związków A_1 , A_2 , B_1 , B_2 , B_3 , B_4 , C_1 , C_2 , C_3 , C_4 , X.
- Wyjaśnij, dlaczego protony grupy CH_2 w cząsteczce estru kwasu malonowego mają charakter kwasowy.
- Podaj wzór produktu reakcji aminokwasu X z 1-fluoro-2,4-dinitrobenzenem.
- Przedstaw, za pomocą wzorów klinowych, strukturę obu enancjomerów aminokwasu X i oznacz ich konfigurację.

ZADANIE 27.**Synteza stereospecyficzna**

Jedną z dogodnych metod syntezy podstawionych cykloheksenów jest zastosowanie reakcji Dielsa-Aldera pomiędzy sprzężonymi dienami a odpowiednimi alkenami. Reakcja ta przebiega w sposób stereospecyficzny, co oznacza, że struktura substratu (*Z* lub *E*) determinuje strukturę powstającego produktu (*cis* lub *trans*).

Poniżej przedstawiono dwie reakcje Dielsa-Aldera pomiędzy 1,3-butadienem oraz fumaranem i maleinianem dietylu przebiegające w sposób stereospecyficzny. Produkty tych reakcji następnie poddano reakcji bromowania (w rozpuszczalniku organicznym) oraz dihydroksylacji z udziałem OsO_4 , które również przebiegają w sposób stereospecyficzny.

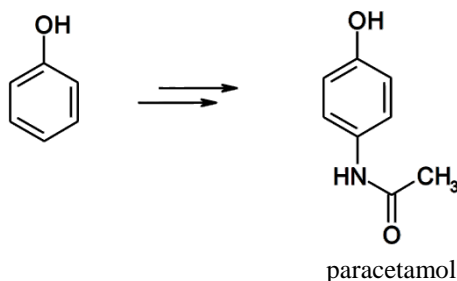


Polecenia:

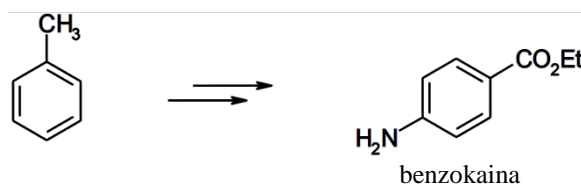
- Określ, które z produktów reakcji Dielsa-Aldera są chiralne (podaj ich konfigurację absolutną).
- Narysuj wszystkie możliwe produkty bromowania oraz dihydroksylacji tych związków, uwzględniając ich stereospecyficzny charakter. Zaznacz które z nich są enancjomerami.

ZADANIE 28.**Synteza leków**

- Zaproponuj syntezę paracetamolu, leku o działaniu przeciwbólowym, wychodząc z fenolu oraz dowolnych odczynników nieorganicznych i bezwodnika octowego.

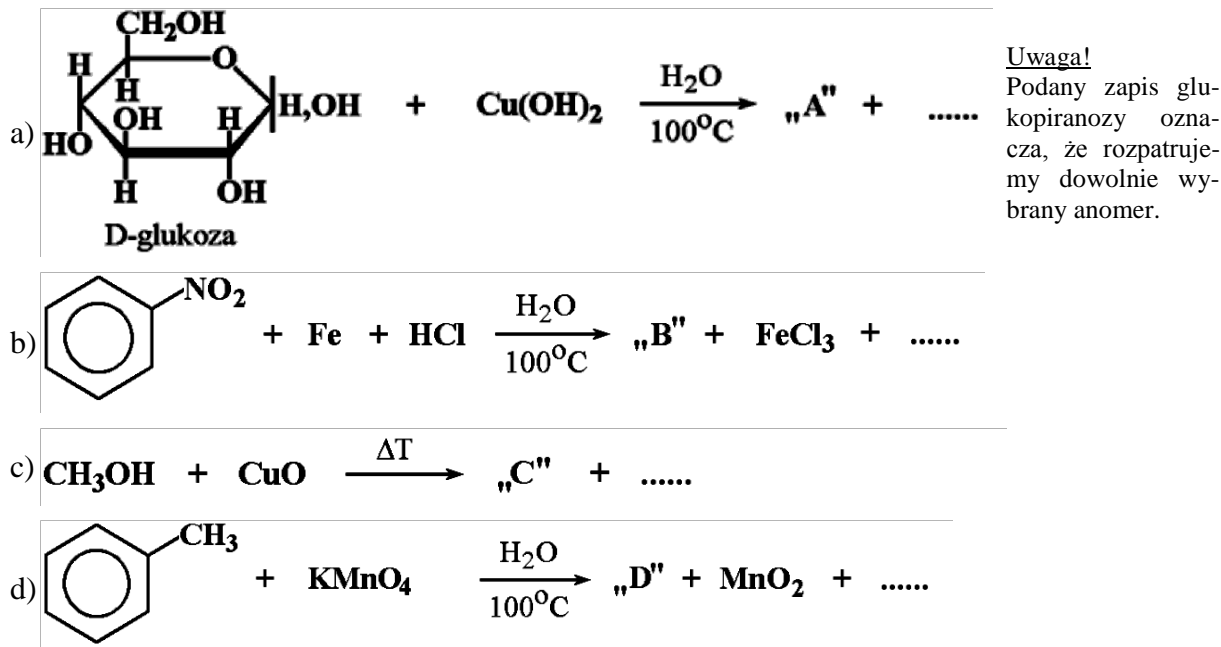


- Zaproponuj syntezę benzokainy, stosowanej jako środek znieczulający o działaniu miejscowym, wychodząc z toluenu oraz dowolnych odczynników nieorganicznych i etanolu.

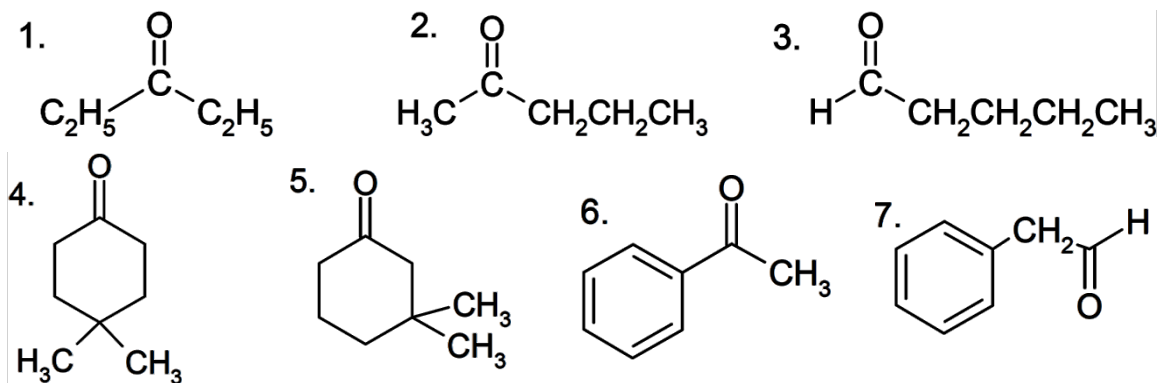


ZADANIE 29.**Reakcje utleniania i redukcji w chemii organicznej**

Podać wzory strukturalne głównych produktów organicznych **A**, **B**, **C** i **D** następujących reakcji oraz dobrać współczynniki stechiometryczne równań opisujących powstawanie tych produktów.

**ZADANIE 30.****Własności alkoholi**

A. Podaj wzory strukturalne alkoholi, które należy utlenić aby uzyskać następujące związki karbonylowe:



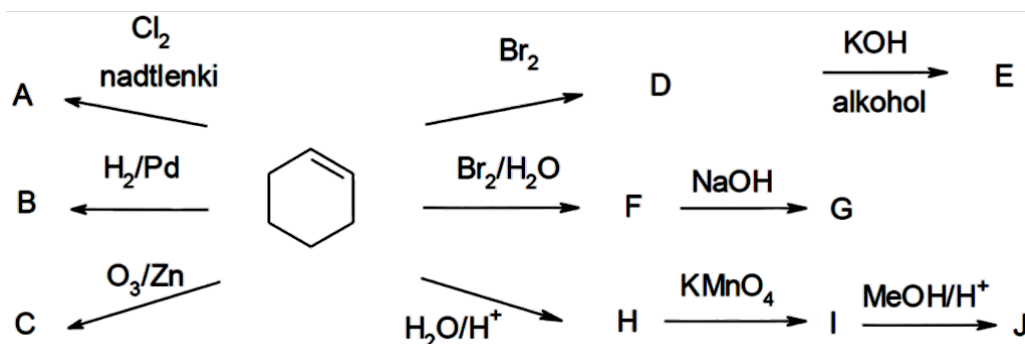
B. Wśród utlenianych związków są alkohole czynne optycznie. Wskaż te alkohole, zaznacz gwiazdkami asymetryczne atomy węgla oraz narysuj stereoizomer R dla związku o budowie acyklicznej.

C. Które z alkoholi wykażą pozytywny wynik w próbie jodoformowej (z I_2 , OH^-)?

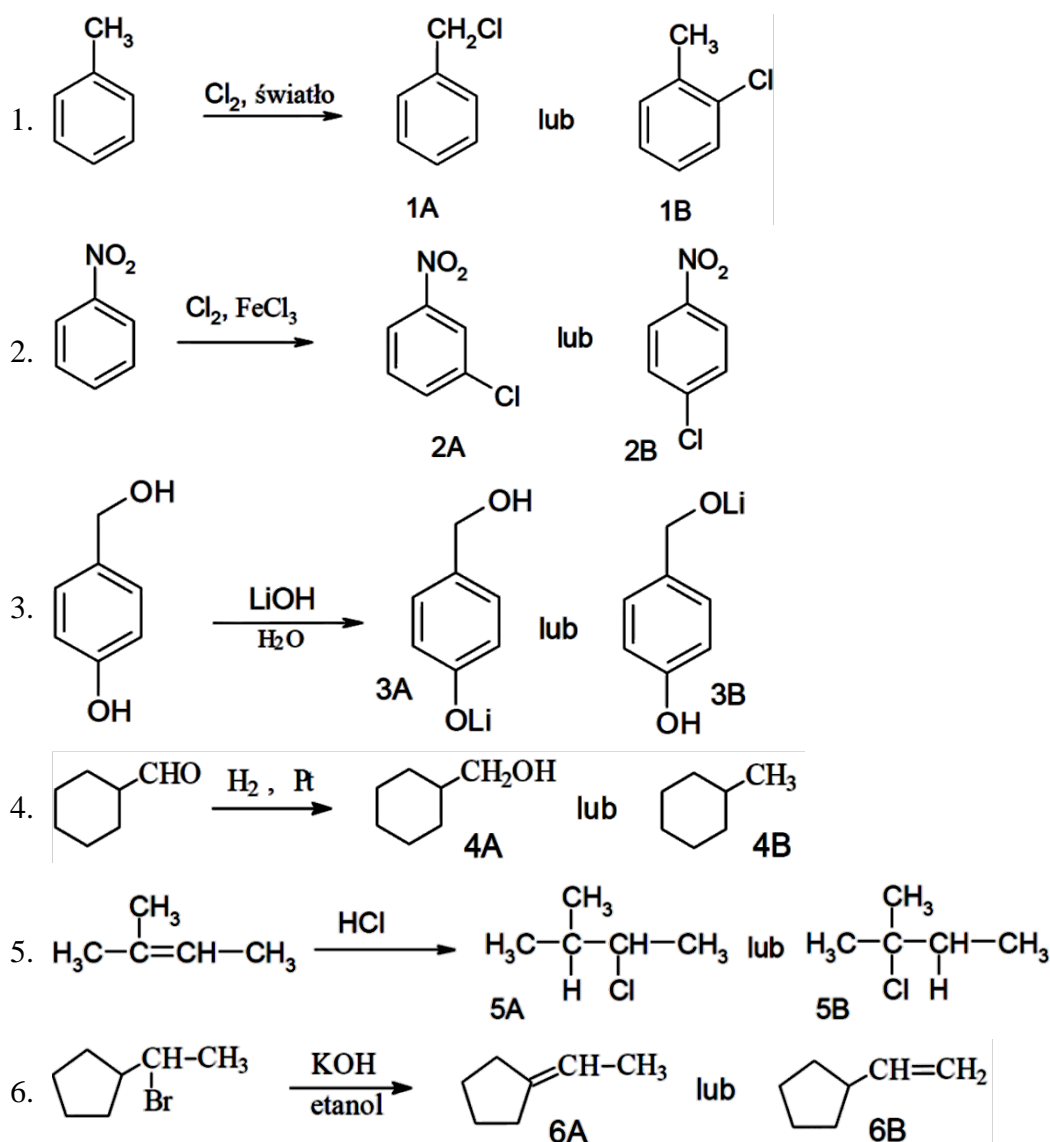
D. Od jakiej cechy alkoholu zależy czy w reakcji utleniania powstanie aldehyd lub keton?

ZADANIE 31.
Cykloheksen jako substrat wielu syntez

Podaj wzory produktów reakcji z udziałem cykloheksenu (A – J), przedstawionych na poniższym schemacie.


ZADANIE 32.
6 reakcji organicznych

Wskaż główne (lub jedyne) produkty w poniższych reakcjach chemicznych. Wybór krótko uzasadnij.



ZADANIE 33.**Jak rozróżnić izomery?**

Izomery, pomimo identycznego wzoru sumarycznego, często znacznie różnią się między sobą właściwościami chemicznymi i fizycznymi. Poniżej przedstawiono nazwy dziesięciu różnych związków, stanowiących pięć par izomerów. Dodatkowo przedstawiono pięć metod, pozwalających na ich rozróżnienie w parach.

Nr	Nazwa związku	Nr	Metoda identyfikacji
1.	aceton	I.	Pomiar skręcalności płaszczyzny światła spolaryzowanego
2.	D-alanina	II.	Stechiometria reakcji z bromem
3.	2-metylofenol	III.	Próba Tollensa
4.	benzoesan metylu	IV.	Reakcja z wodnym roztworem NaHCO_3
5.	L-alanina	V.	Reakcja z FeCl_3
6.	2,4-heksadien		
7.	kwask p-metylobenzoowy		
8.	propanal		
9.	alkohol benzylowy		
10.	cykloheksen		

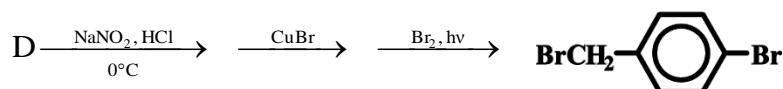
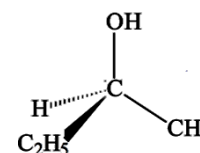
Polecenia:

- Zestaw pary izomerów.
- Przypisz do każdej pary izomerów metodę, która najlepiej pozwala na ich rozróżnienie.
- Krótko opisz, na jakiej zasadzie wskazana metoda umożliwi identyfikację izomerów.
- Napisz równania reakcji zachodzących podczas stosowania metod II i III.

ZADANIE 34.**Identyfikacja substancji organicznych**

Zidentyfikować poniższe związki na podstawie podanych informacji. Podać ich wzory (tam, gdzie jest to niezbędne - wzory przestrzenne). Odpowiedzi uzasadnić.

- Związek **A** o wzorze $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ niezawierający wiązań wielokrotnych i ulegający reakcji z sodem z wydzieleniem wodoru.
- Chloropochodna **B**, która w wyniku reakcji z wodnym roztworem NaOH tworzy produkt o wzorze podanym obok.
- Ester **C** o wzorze $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$, który w wyniku hydrolizy pod wpływem wodnego roztworu NaOH tworzy octan sodu i aceton. Ester **C** odbarwia wodę bromową.
- Związek **D**, który można przeprowadzić w bromek 4-bromobenzylu w następującej sekwencji reakcji:

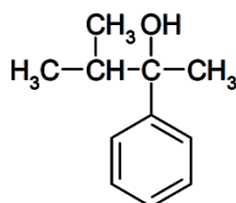


ZADANIE 35.**Różne drogi do celu w syntezie organicznej**

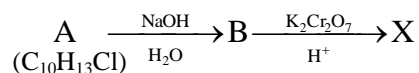
W syntezie organicznej istnieje wiele dróg, które prowadzą do pożądanego produktu. Chemicy zajmujący się syntezą organiczną muszą więc dokonywać wyboru odpowiedniej metody, kierując się względami, takimi jak: wydajność procesu, dostępność substratów, łatwość wydzielenia produktu, bezpieczeństwo, względy ekologiczne oraz ekonomiczne itd. Na przykład alkohole można m.in. otrzymywać przez:

1. addycję wody do węglowodorów nienasyconych.
2. redukcję odpowiednich związków karbonylowych (za pomocą np. LiAlH_4).
3. reakcję związków magnezoorganicznych (związków Grignarda) ze związkami karbonylowymi.

Poniżej przedstawiono strukturę pewnego alkoholu:

Polecenia:

- a) Podaj nazwę systematyczną alkoholu o powyższym wzorze.
- b) Przedstaw wzory strukturalne węglowodorów, które mogą być substratami w reakcji otrzymywania tego alkoholu (metoda 1). Zaznacz węglowódor, który zapewni najwyższą selektywność reakcji addycji cząsteczki wody przy użyciu kwasu jako katalizatora i uzasadnij swój wybór.
- c) Oceń możliwość syntezy przedstawionego alkoholu metodą redukcji związków karbonylowych (metoda 2).
- d) Podaj trzy zestawy substratów, z których można otrzymać powyższy alkohol z zastosowaniem związków magnezoorganicznych (metoda 3).
- e) Spośród zaproponowanych przez Ciebie trzech związków karbonylowych (w punkcie d) wybierz ten (związek **X**), który daje negatywny wynik w próbie jodoformowej.
- f) Jedną z możliwych dróg syntezy związku **X** przedstawia poniższy schemat:

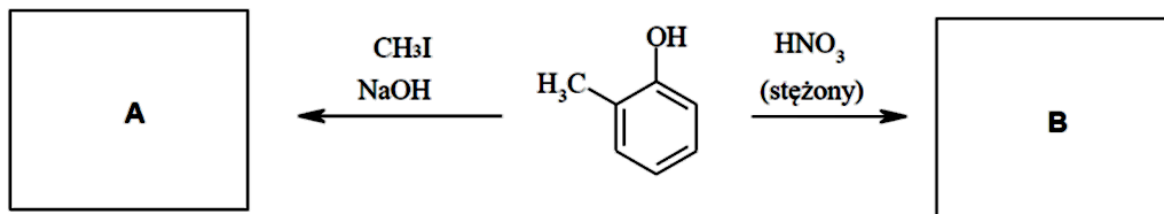


Podaj wzory strukturalne związków **A** i **B**.

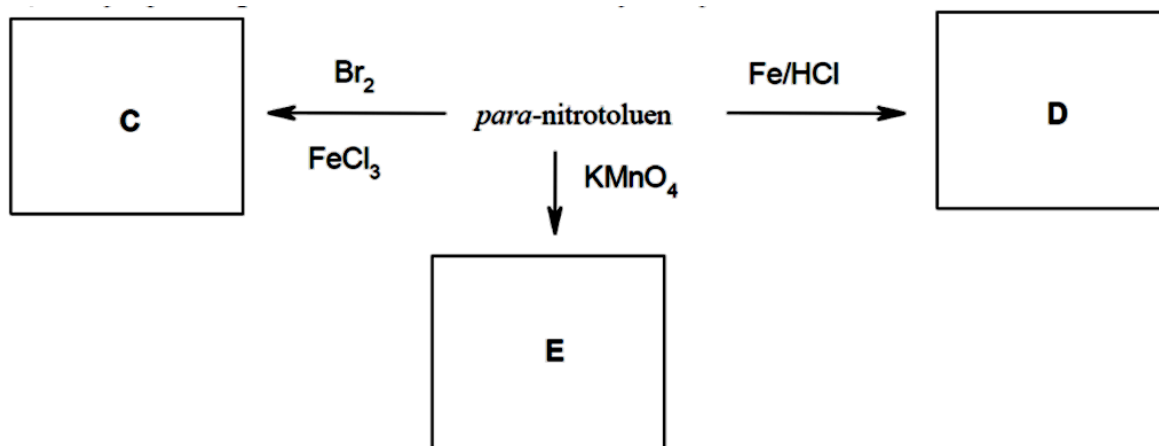
ZADANIE 36.**Związki organiczne i ich reakcje**

Uzupełnij poniższe schematy podając wzory półstrukturalne odpowiednich związków.

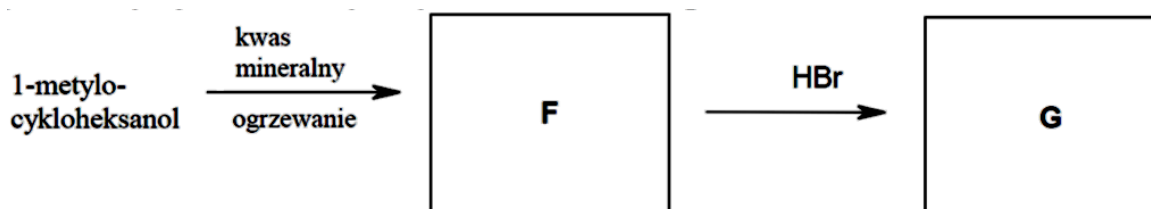
a) Przedstaw wzory produktów reakcji z udziałem *orto*-krezolu (**A** i **B**).



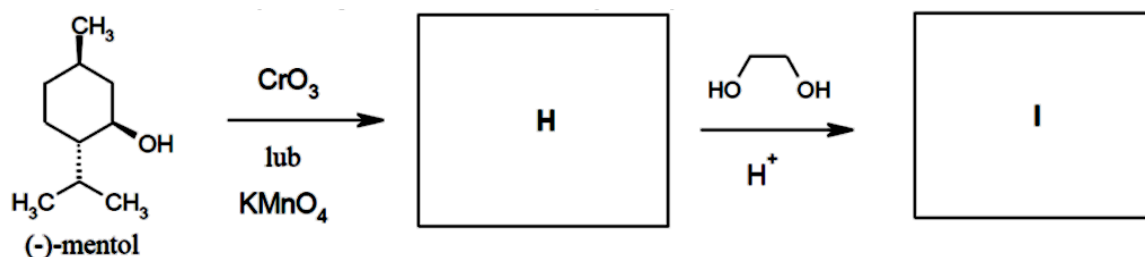
b) Narysuj wzór *para*-nitrotoluenu oraz wzory związków **C**, **D** i **E**.



c) Narysuj wzór 1-metylocykloheksanolu oraz produktów **F** i **G**.

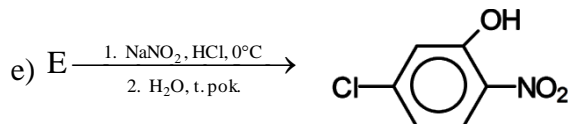
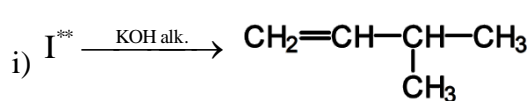
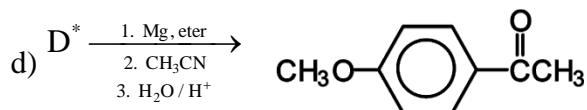
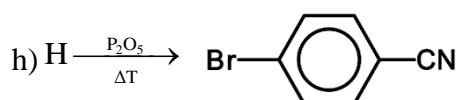
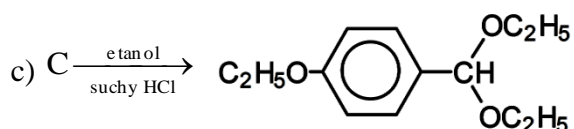
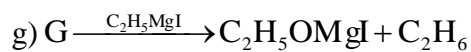
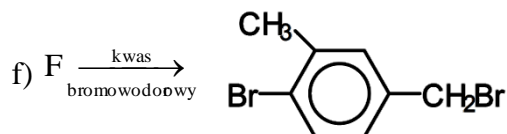


d) Przedstaw wzory związków **H** oraz **I** otrzymanych z mentolu.



ZADANIE 37.
Identyfikacja substratów 9 reakcji organicznych

Podać budowę i nazwy wszystkich związków oznaczonych literami.

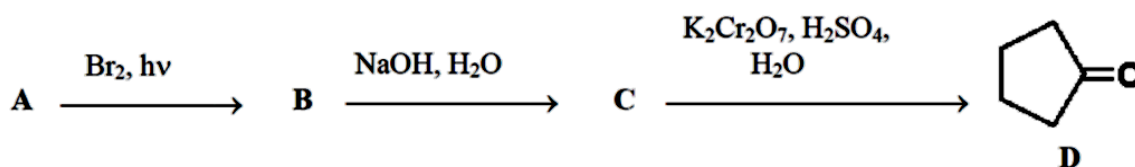


* jodopochodna

** bromopochodna

ZADANIE 38.
Synteza organiczna

Analizując podany niżej ciąg reakcji zidentyfikuj związki A – C



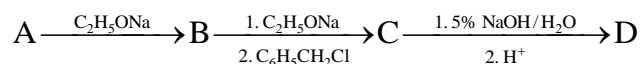
Podaj nazwy systematyczne związków A - D.

Etap 2.

ZADANIE 39.

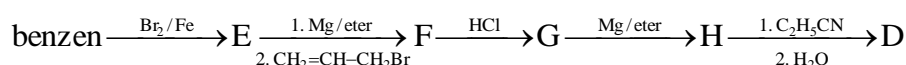
Dwie drogi syntezy tego samego związku.

Ester kwasu monokarboksylowego **A**, o nierozgałęzionych łańcuchach węglowych w części kwasowej i alkoholowej poddano następującym przemianom:



Wzór sumaryczny związku **C**: $C_{15}H_{20}O_3$. Masa molowa otrzymanego związku **D** wynosi 176 g/mol (z dokładnością do jedności), a w jego widmie w podczerwieni występuje charakterystyczne pasmo o częstotliwości $\nu_{max} = 1700 \text{ cm}^{-1}$.

Związek **D** można otrzymać też na innej drodze:

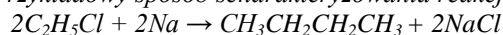


Wzór sumaryczny związku **F**: C_9H_{10} .

Polecenie:

Podaj wzory strukturalne (grupowe) związków **A - H** i scharakteryzuj typy reakcji następujących etapów: **A** → **B**, benzen → **E**, **F** → **G** i **G** → **H**.

Przykładowy sposób scharakteryzowania reakcji:



reakcja Würtza otrzymywania węglowodorów z halogenków alkilowych pod działaniem sodu.

ZADANIE 40.

Organiczne związki azotu

Związki **A**, **B**, **C** i **D** są izomerami, dla których pik molekularny w widmach spektrometrii mas ma wartość $m/e = 123$.

Związek **A**, ciecz o zapachu migdałów, można otrzymać w wyniku reakcji benzenu z mieszaniną kwasu azotowego(V) i stężonego kwasu siarkowego(VI). Związek **B** powstaje podczas reakcji utleniania znanej trucizny - nikotyny.

Związek **C** reaguje z chlorkiem żelaza(III) tworząc barwny kompleks, a związek **D** redukuje odczynnik Tollensa i reaguje m.in. z hydroksyloaminą (NH_2OH). W cząsteczkach związków **A**, **C** i **D** występują wiązania azot-tlen.

W widmach 1H NMR (niskiej rozdzielczości) uzyskanych dla związków **C** i **D**, w zakresie $\delta = 6,5 - 9,5$ ppm, występuje symetryczny układ dwóch dubletów, podczas gdy dla związków **A** i **B** obserwuje się w tym zakresie, bardziej skomplikowany (niesymetryczny) obraz sygnałów. Dla związku **B** można wśród tych sygnałów wyróżnić jeden singlet.

Podaj:

- wzory strukturalne związków **A**, **B**, **C** i **D**.
- uzasadnienia wyprowadzonych struktur, w oparciu o informacje podane w treści zadania.
- schemat reakcji otrzymywania związku **A** z benzenu.
- schemat reakcji związku **D** z odczynnikiem Tollensa.
- schemat reakcji związku **D** z hydroksyloaminą.
- propozycję (schemat reakcji) otrzymywania związku **C** z fenolu.

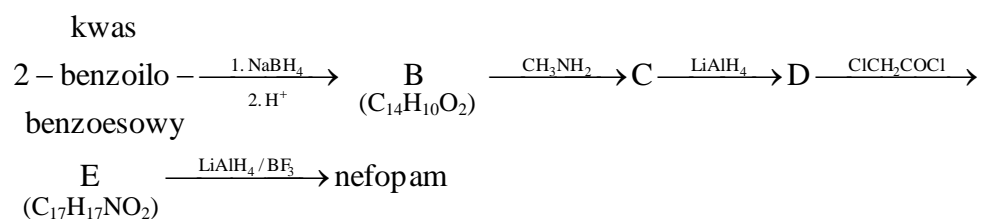
ZADANIE 41.**Identyfikacja sześciu związków organicznych**

Zidentyfikować związki oznaczone literami. Podać ich wzory strukturalne oraz równania (niekoniecznie stechiometryczne) przebiegających reakcji. Podać produkty ozonolizy związku **A**₂.

1. Izomeryczne związki **A**₁ i **A**₂ dają w wyniku addycji HBr w środowisku polarnym 1-bromo-1-metylocyklopentan. W wyniku ozonolizy (reakcja z ozonem z następczą redukcją cynkiem w środowisku kwaśnym) związku **A**₁ otrzymuje się 5-oksoheksanal
2. Każdy ze związków **B**₁ i **B**₂ daje w reakcji z jodem w wodnym roztworze KOH dwa produkty: cykloheksanokarboksylan potasu i jodoform. Związek **B**₁ można przeprowadzić w związek **B**₂ w reakcji utleniania za pomocą CrO₃ w środowisku kwaśnym.
3. Związki **C**₁ i **C**₂ są nierozpuszczalne w wodzie. Oba związki ulegają rozpuszczeniu w wodnym roztworze NaOH na gorąco, dając tę samą sól sodową kwasu monokarboksylowego **D** i amoniak jako jedyne produkty reakcji. Związek **C**₁ pod wpływem ogrzewania z P₄O₁₀ przechodzi w związek **C**₂. W wyniku reakcji związku **C**₁ z bromem w wodnym roztworze KOH otrzymuje się między innymi: anilinę i węglan potasu.

ZADANIE 42.**Synteza leków**

Cząsteczka jednego z leków przeciwbólowych, nefopamu, zawiera ośmioczłonowy pierścień heterocykliczny. Nefopam otrzymuje się z kwasu 2-benzoilbenzoowego według schematu:



Widmo IR nefopamu nie wykazuje pasm absorpcji w zakresie 1700 – 1750 cm⁻¹ ani w zakresie 3200 – 3600 cm⁻¹. W widmach IR związków **B**, **C** i **E** występują pasma absorpcji w zakresie 1650 – 1800 cm⁻¹, przy czym pasma te dla **B** i **E** są podobne, a różnią się znacznie od obrazu w widmie związku **C**.

Kwas 2-benzoilbenzoowy można otrzymać ze związku **A** i benzenu w reakcji jednoetapowej. Związek **A** zawiera tylko węgiel, wodór i tlen.

Polecenia:

- a) Podaj wzór strukturalny związku **A**.
- b) Zapisz schemat reakcji otrzymywania kwasu 2-benzoilbenzoowego z benzenu oraz związku **A** i podaj rodzaj wymaganego katalizatora.
- c) Podaj wzory szkieletowe związków **B**, **C**, **D**, **E** i nefopamu.

ZADANIE 43.**Tetratlenek osmu jako utleniacz w chemii organicznej**

3,3-dimetylocykloheksen poddano reakcji z OsO_4 a następnie utworzony addukt (produkt pośredni) rozłożono wodnym roztworem wodorosiarczynu(IV) sodu (budowa i konfiguracja końcowych produktów tej dwuetapowej reakcji jest identyczna jak produktów reakcji tego samego substratu organicznego z wodnym roztworem KMnO_4 w temperaturze pokojowej).

Polecenia:

- Zapisz schematycznie równania reakcji opisujące poszczególne etapy tego procesu.
- Produktami tej reakcji są dwa stereoisomery. W jakiej relacji (stereochemicznej) pozostają one względem siebie.
- Przedstaw ich strukturę w postaci konformerów krzesłowych.
- Zaznacz gwiazdkami asymetryczne atomy węgla i określ ich konfiguracje absolutne.

ZADANIE 44.**Ścieżki syntezy organicznej**

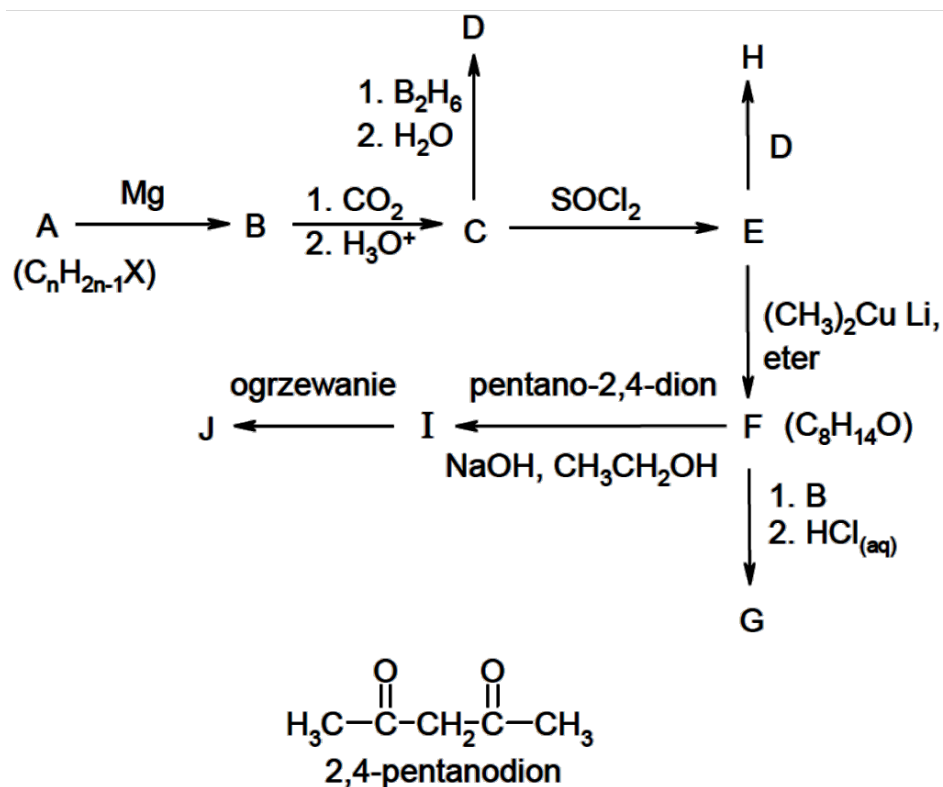
Najważniejsze zadania współczesnej chemii organicznej to synteza nowych związków oraz poszukiwanie bardziej efektywnych metod otrzymywania znanych już substancji. Aby zadania te realizować, konieczne jest swobodne posługiwanie się zestawem reakcji chemicznych, pozwalających na przekształcanie jednych grup funkcyjnych w inne, łączenie prostszych związków w celu otrzymania innych, o bardziej złożonej strukturze.

Poniżej przedstawiony jest schemat cyklu reakcji chemicznych, w którym występują substancje, oznaczone literami od **A** do **J**.

Związek **A** jest halogenkiem alkilu o budowie cyklicznej, bez łańcuchów bocznych. Wykonano widmo masowe dla tego związku i stwierdzono obecność pików molekularnego $m/z = 162 \text{ M}^+$ oraz pików izotopowego $m/z = 164 [\text{M}+2]^+$ o bardzo zbliżonych intensywnościach. W widmie ^{13}C NMR tego związku obserwuje się tylko 4 sygnały.

Przemiany chemiczne przedstawione na schemacie można opisać następująco:

- Związek **A** poddano reakcji z metalicznym magnezem w eterze otrzymując związek **B**.
- Roztwór związku **B** nasycono gazowym CO_2 i po zakwaszeniu powstał produkt **C**.
- Gdy związek **C** poddano reakcji z boranem, a następnie hydrolizie, otrzymano związek **D**.
- Jeśli natomiast związek **C** poddano reakcji z chlorkiem tionylu powstał związek **E**.
- Związek **E** poddano reakcji z odpowiednim odczynnikiem Gilmana (związek dialkylomiedziowy, patrz schemat) otrzymując produkt **F**, o wzorze sumarycznym $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$.
- Na związek **F** podziałało eterowym roztworem związku **B** a następnie rozcieńczonym kwasem solnym, w wyniku, czego powstał związek **G**.
- Związek **D** reaguje ze związkiem **E** dając produkt **H**.
- Jeśli związek **F** podda się kondensacji aldolowej z pentano-2,4-dionem, głównym produktem tej reakcji będzie związek **I**, który po podgrzaniu przekształca się w związek **J** (w cząsteczce związku **J** występuje układ sprzężonych wiązań podwójnych).



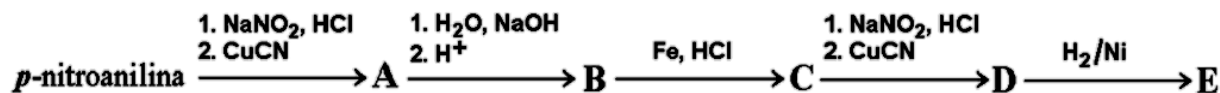
Polecenia:

- Podaj wzory szkieletowe (lub półstrukturalne) związków **A, B, C, D, E, F, G, H, I, J**.
- Uzasadnij strukturę związku **A** korzystając z danych spektroskopowych.
- Wyjaśnij, jaka jest korzyść z użycia odczynnika Gilmana, w porównaniu z użyciem odpowiedniego odczynnika Grignarda w analogicznej reakcji (etap od **E** do **F**).
- Wyjaśnij, dlaczego w podanej kondensacji aldolowej powstaje głównie jeden związek, choć teoretycznie możliwe są inne produkty.

ZADANIE 45.

Synteza leku z benzenu.

Jednym z leków przeciwkrwotocznych jest pochodna aromatyczna **E**, którą można otrzymać z *p*-nitroaniliny w wyniku następujących przemian:

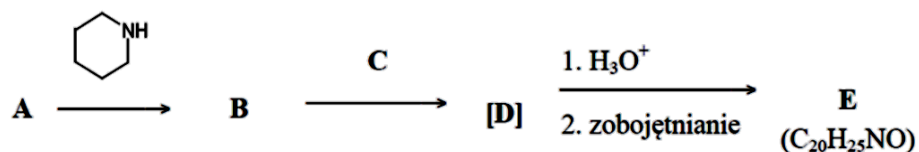


Polecenia:

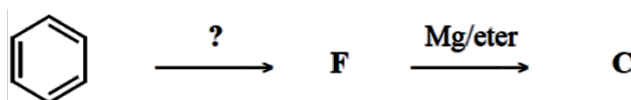
- Podaj wzory strukturalne związków **A - E**.
- Zaproponuj syntezę *p*-nitroaniliny z benzenu z zastosowaniem tylko prostych odczynników chemicznych, takich jak: kwas siarkowy(VI), kwas azotowy(V), kwas solny, bezwodnik octowy, kwas octowy, NaOH, Fe, H₂O, NaCl.

ZADANIE 46.**Synteza leku**

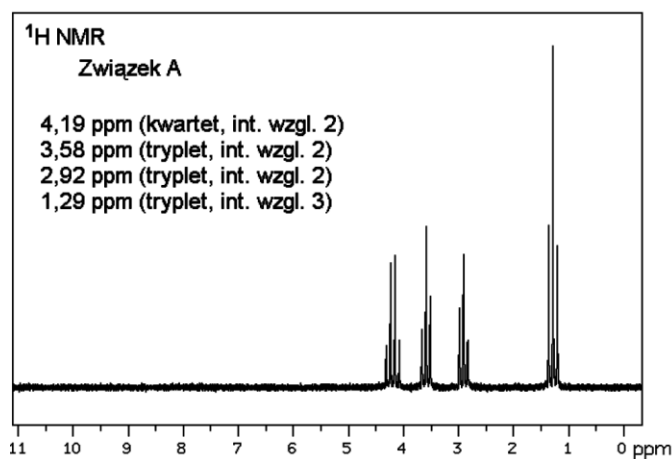
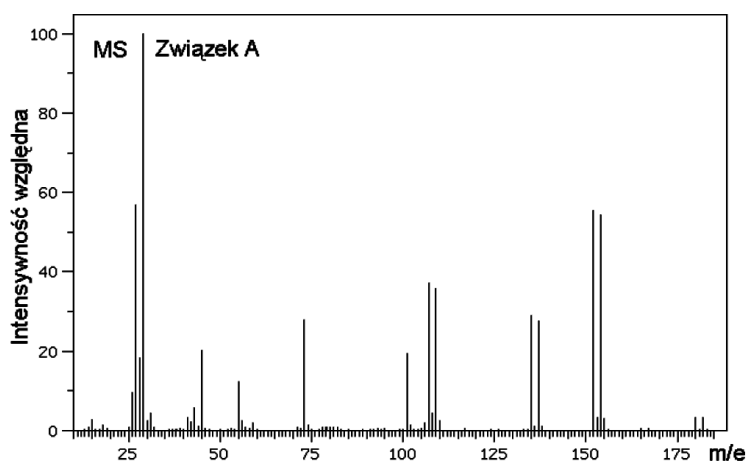
Związek **E**, stosowany jako lek łagodzący objawy choroby Parkinsona, można otrzymywać według następującego schematu:



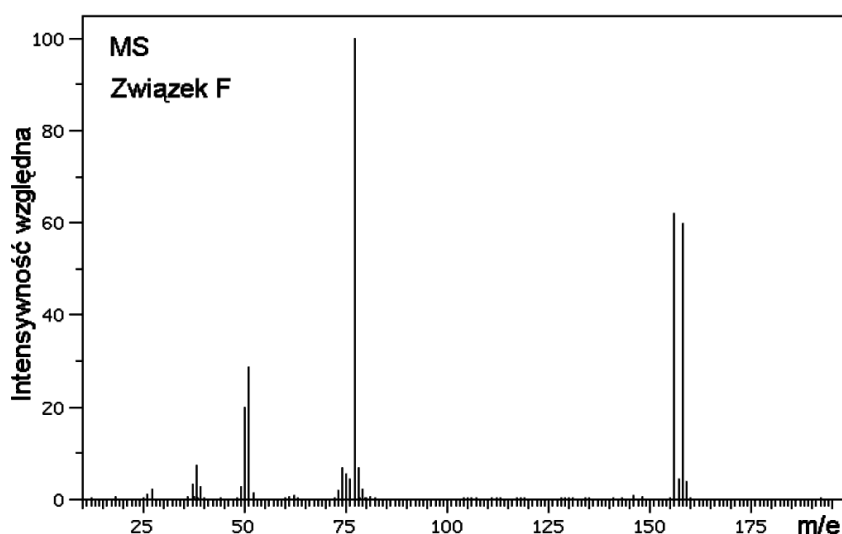
W etapie, w którym **B** reaguje z **C** używa się nadmiaru związku **C** w roztworze eterowym. Związek **C** otrzymuje się z benzenu w wyniku następujących reakcji:



Związek **A**, ester etylowy pewnego kwasu karboksylowego, ma masę molową równą 181,0 g/mol, a jego widmo masowe (MS) oraz ^1H NMR podane są niżej:



Natomiast związek **F** charakteryzuje się następującym widmem masowym:



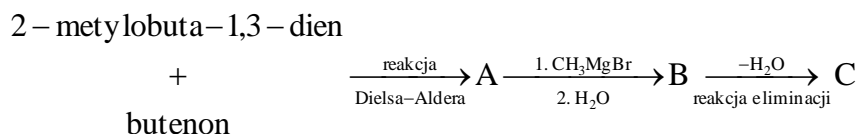
Żaden ze związków **A – F** nie wykazuje czynności optycznej.

Polecenia:

- Podaj wzór strukturalny związku **F** oraz warunki jego otrzymywania z benzenu.
- W widmach masowych związków **A** i **F** występują w rejonie piku molekularnego charakterystyczne układy sygnałów, związane z obecnością atomów pewnego pierwiastka **X** (inne niż C, H i O). Podaj, jaki to pierwiastek i jakie dwa izotopy wchodzi w jego skład.
- Podaj wzory półstrukturalne albo szkieletowe związków **A**, **B** i **E**. We wzorze związku **A** oznacz atomy węgla kolejnymi liczbami: 1,2,3,4,...gdyż będzie to potrzebne do odpowiedzi na polecenie e).
- Gdy w ciągu syntetycznym **A** → **E** zamiast związku **A** użyje się jego izomer (również ester etylowy, **A1**), który jest czynny optycznie, to produkt (**E1**) będzie chiralny. Podaj wzór strukturalny produktu **E1** o konfiguracji *S*.
- Podaj interpretację widma ¹H NMR związku **A**, przypisując poszczególne sygnały: 4,19; 3,58; 2,92; 1,29 (δ w ppm) odpowiednim grupom protonów, zgodnie numeracją atomów węgla, przedstawioną w odpowiedzi na polecenie c).
- Przedstaw wzór grupowy związku **A1** i podkreśl grupy protonów, których przesunięcia chemiczne w widmie ¹H NMR są zasadniczo różne w porównaniu z widmem związku **A**; określ multipletowość oraz względną intensywność sygnałów tych grup.

ZADANIE 47.**Synteza związków naturalnych**

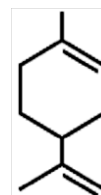
A. Przeprowadzono następujący ciąg reakcji:



Całkowita wydajność otrzymywania związku **C** była niewielka z powodu reakcji konkurencyjnych w poszczególnych etapach syntezy.

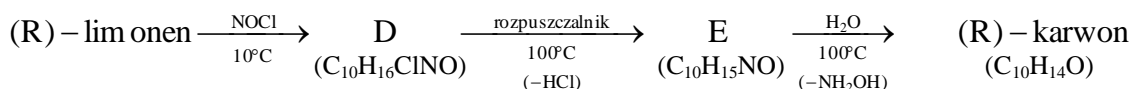
W reakcji Dielsa-Aldera głównym produktem był związek **A**, który tworzył się jako para enancjomerów, a w ok. 20% powstawał izomeryczny związek **A'** (również w postaci mieszaniny enancjomerów).

W etapie **B** → **C** obok związku **C** tworzył się w mniejszej ilości jego izomer **C'** jako mieszanina enancjomerów. Jeden z enancjomerów związku **C'** to limonen, substancja występująca w skórkach owoców cytrusowych, o wzorze (szkieletowym, bez uwzględnienia konfiguracji na asymetrycznym atomie węgla) przedstawionym obok. Naturalny limonen jest enancjomerem *R*.

limonen (C₁₀H₁₆)Polecenia:

- Podaj wzory strukturalne związków **A**, **A'**, **B** i **C** bez uwzględniania konfiguracji na asymetrycznych atomach węgla;
- Narysuj wzór strukturalny (*R*)-limonenu z uwzględnieniem konfiguracji na asymetrycznym atomie węgla (zastosuj wzór perspektywiczny dla zaznaczenia tej konfiguracji).

B. Z (*R*)-limonenu można otrzymać inny związek naturalny: (*R*)-karwon, identyczny z karwonem występującym w olejku miętowym. Możliwy schemat reakcji podany jest poniżej:



W trakcie przemian: (*R*)-limonen → **D** → **E** → (*R*)-karwon, nie następują żadne zmiany strukturalne w najbliższym otoczeniu asymetrycznego atomu węgla.

W warunkach reakcji (*R*)-limonenu z NOCl (chlorek nitrozyłu) tworzą się jony nitrozo-niowe (NO⁺), a produkt **D** powstaje zgodnie z regułą Markownikowa (reguła Markownikowa dotyczy nie tylko reagentów zawierających w cząsteczce atom wodoru).

Przejście **D** → **E** jest reakcją eliminacji z jednoczesnym przegrupowaniem (tautomerycznym), przy czym w obu związkach występuje wiązanie azot-tlen: w związku **D** – podwójne, a w związku **E** – pojedyncze.

W widmie w podczerwieni związku **E** występuje między innymi pasmo absorpcji w zakresie 3150-3300 cm⁻¹, natomiast w (*R*)-karwonie pasma w tym zakresie nie obserwuje się, a pojawia się silne pasmo przy 1690 cm⁻¹.

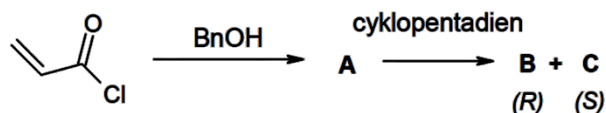
Związek **E** można uzyskać z (*R*)-karwonu w reakcji odwrotnej do podanej na schemacie, tzn. (*R*)-karwon w odpowiednich warunkach reaguje z hydroksyloaminą (NH₂OH) dając krystaliczny produkt **E** (oksym).

Polecenia:

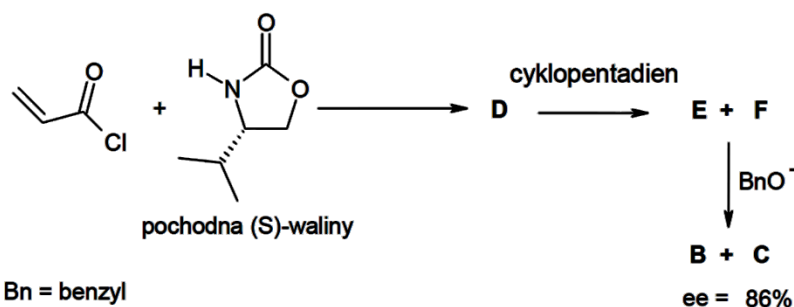
- Podaj wzory strukturalne związków **D** i **E**.
- Narysuj wzór strukturalny (*R*)-karwonu, przedstawiając perspektywicznie otoczenie asymetrycznego atomu węgla.

ZADANIE 48.**Reakcja Dielsa-Aldera**

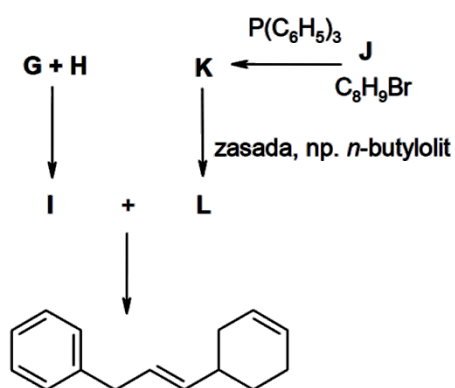
Ważnym etapem w syntezie wielu produktów naturalnych jest reakcja Dielsa-Aldera. Jej przebieg ilustrują przykładowe schematy 1. i 2. W wyniku reakcji związku **A** z cyklopentadienem otrzymano mieszaninę stereoizomerów **B** i **C** (Schemat 1). Są one produktami addycji *endo*, przy czym w związku **B** wszystkie atomy asymetryczne mają konfigurację *R*, a w związku **C**, wszystkie konfigurację *S*.

Schemat 1.

Schemat 2 przedstawia nieco inną odmianę tej reakcji z tzw. strategią „pomocnika chiralnego”, którym była pochodna (*S*)-waliny. W syntezie tej, ostateczny produkt **B** otrzymano z 86% nadmiarem enancjomerycznym (ee). W zastosowaniach farmakologicznych stosuje się najczęściej związki czyste optycznie. W celu uzyskania czystego optycznie związku **B**, powstające mieszaniny można rozdzielić na etapie związków **E** i **F** lub **B** i **C**.

Schemat 2.

Przykład praktycznego zastosowania reakcji Dielsa-Aldera jest przedstawiony na schemacie 3, który opisuje sposób otrzymywania węglowodoru, będącego użytecznym prekursorem w syntezie związków naturalnych. Reakcja Dielsa-Aldera to etap **G** + **H**, gdzie **G** jest dienem, a **H** dienofilem.

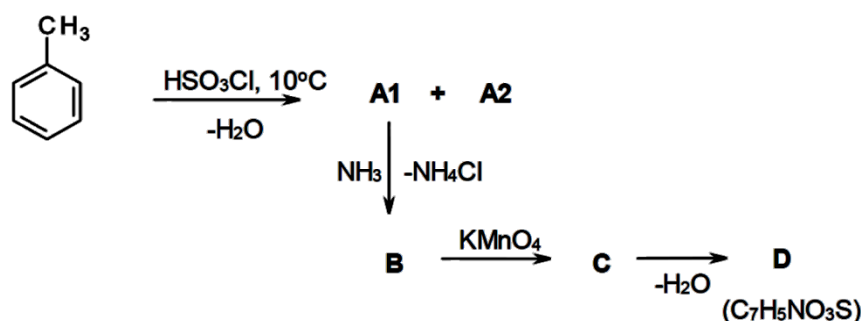
Schemat 3.

Polecenia:

- Narysuj wzory strukturalne związków **A-L**.
- Dla związków **B** i **C** zaznacz gwiazdkami asymetryczne atomy węgla.
- Podaj, w jakim stosunku molowym powstają **B** i **C** w syntezie przedstawionej na schemacie 1 i 2. Obie odpowiedzi krótko uzasadnij.
- Jednym zdaniem wyjaśnij rolę pochodnej (S)-waliny w reakcji przedstawionej na schemacie 2.
- Oceń, czy w celu uzyskania związku **B** w postaci czystej optycznie łatwiej jest rozdzielić związki **E** i **F**, czy **B** i **C**. Odpowiedz krótko uzasadnij.

ZADANIE 49.**Utlenianie w syntezie organicznej****A. Synteza słodziku.**

Pewien popularny słodzik można otrzymać z toluenu w sekwencji reakcji przedstawionej na schemacie:



W pierwszym etapie syntezy powstaje mieszanina izomerycznych produktów **A1** i **A2**. Związek **A1** w reakcji z nadmiarem amoniaku przekształca się w produkt **B**. W ostatnim etapie syntezy związek **B** poddany działaniu $KMnO_4$ ulega utlenieniu do związku **C**, a następnie samorzutnej wewnątrzcząsteczkowej kondensacji do związku **D**.

Polecenia:

- Podaj wzory strukturalne związków **A1** i **A2**.
- Podaj wzory strukturalne związku **B** i słodziku **D**.

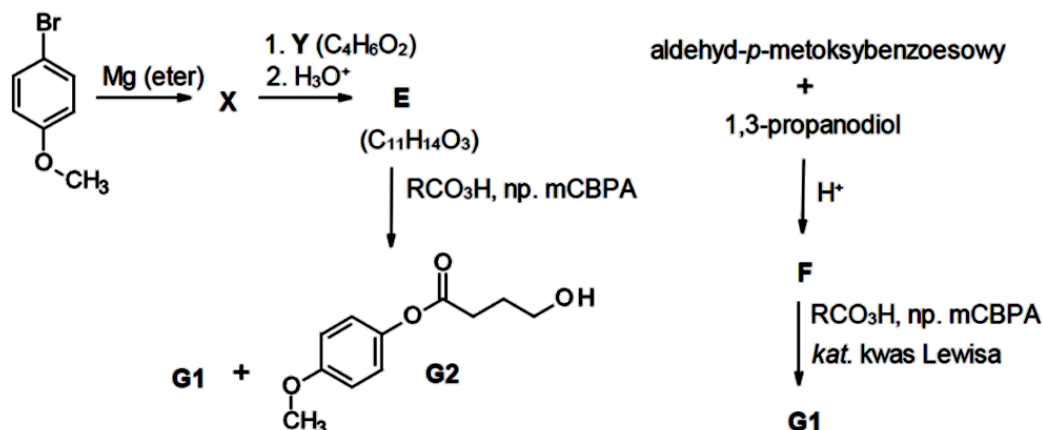
B. Izomeryczne estry

Ester **G1** jest ważnym półproduktem w syntezie pewnego związku czynnego biologicznie. Aby otrzymać ester **G1**, poddano związek **E** utlenianiu nadkwasem (RCO_3H , np. kwasem *m*-chloronadbenzoesowym). Niestety, w reakcji jako główny produkt otrzymano ester **G2** i tylko niewielkie ilości estru **G1** (patrz Schemat 2). Syntezę zmodyfikowano więc tak, aby otrzymać ester **G1** jako główny produkt. W tym celu poddano aldehyd *p*-metoksybenzoesowy reakcji z 1,3-propanodiolem w obecności kwasu jako katalizatora. Następnie na otrzymany związek **F** podziało nadkwasem (w obecności katalizatora), otrzymując **G1** jako niemal wyłączny produkt.

O związku **F** wiadomo dodatkowo, że w jego widmie ^{13}C NMR obserwuje się 8 sygnałów, a w widmie 1H NMR stosunek powierzchni pod sygnałami pochodzącymi od protonów aromatycznych i alifatycznych wynosi 2:5.

Związek **E** można otrzymać w dwuetapowej sekwencji reakcji (patrz Schemat 2). Najpierw *p*-bromometoksybenzen reaguje z magnezem dając produkt **X**. Następnie związek **X** poddawany jest reakcji z laktonem **Y** i hydrolizie, której produktem jest **E**.

Schemat 2



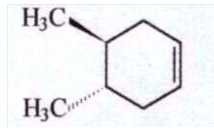
Polecenia:

- Podaj wzory półstrukturalne związków **E**, **G1** i **F**.
- Podaj wzory półstrukturalne związków **X** i **Y**.
- Posługując się wzorem półstrukturalnym związku **F** wyjaśnij krótko liczbę sygnałów w jego widmie ¹³C NMR.
- Wyjaśnij krótko, dlaczego w widmie ¹H NMR związku **F** stosunek powierzchni sygnałów protonów aromatycznych i alifatycznych wynosi 2:5.

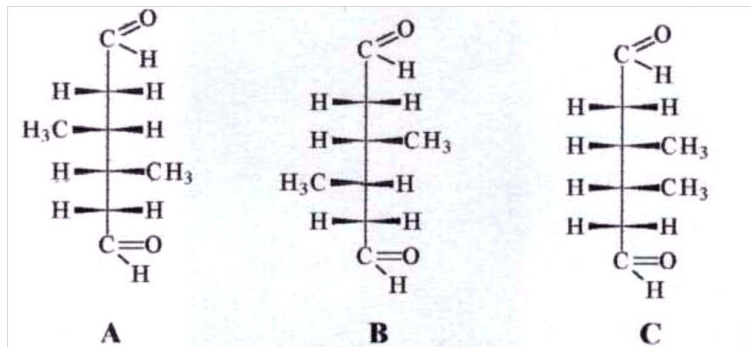
Etap 3.

ZADANIE 50. Stereochemia

1. Podany niżej związek poddano reakcji ozonolizy.

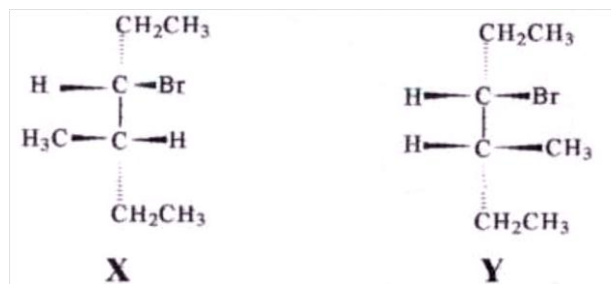


Poniżej przedstawiono trzy stereoisomery 3,4-dimetyloheksanodialu



Polecenia:

- Który ze związków: **A**, **B**, **C** jest produktem reakcji ozonolizy wyjściowego związku?
 - Który ze związków: **A**, **B**, **C** byłby produktem reakcji ozonolizy gdyby wyjściowy związek miał konfigurację *cis*?
 - Ile produktów powstanie w wyniku reakcji wyjściowego związku z bromem? Podaj ich budowę. Odpowiedź uzasadnij.
 - Ile produktów powstanie w wyniku reakcji wyjściowego związku z KMnO_4 w temperaturze pokojowej? Podaj ich budowę. Odpowiedź uzasadnij.
2. Poniżej przedstawione są wzory dwóch diastereoizomerów **X** i **Y**:



W reakcji z etanolanem sodu w etanolu, przebiegającej wg mechanizmu E_2 , każdy z nich tworzy jako główny produkt 3-metylo-3-heksen. Z jednego powstaje produkt o konfiguracji *E*, a z drugiego produkt o konfiguracji *Z*.

Polecenia:

- Podaj pełne (z zaznaczeniem konfiguracji absolutnej) nazwy powyższych związków (**X** i **Y**).
- Który ze stereoisomerów tworzy w reakcji z etanolanem sodu (*E*)-3-metylo-3-heksen? Odpowiedź uzasadnij posługując się wzorami rzutowymi Newmana.

ZADANIE 51.

Synteza asymetryczna

W roku 2001 Nagrodę Nobla w dziedzinie chemii przyznano trzem badaczom za osiągnięcia w dziedzinie katalitycznej syntezy asymetrycznej. Połowę tej nagrody otrzymał Profesor K. B. Sharpless za katalityczne utlenianie asymetryczne. W jednej ze swych prac opisał on reakcję alkoholu allilowego (2-propen-1-ol) z nadtlenkiem *tert*-butylu, przy zastosowaniu kompleksu tytanu(IV) z estrem dietylowym kwasu (2*S*,3*S*)-winowego jako katalizatora. Wydajność tej reakcji wyniosła 95%, natomiast względna zawartość powstałych enancjomerycznych produktów – opisywana przez wielkość zwaną nadmiarem enancjomerycznym (*ee* – *enantiomeric excess*) – wyniosła 96%. Główny produkt powstający w tej reakcji miał konfigurację absolutną *R* (ten sam związek powstaje również w reakcji alkoholu allilowego z nadkwasami). Otrzymany związek poddano reakcji z wodnym roztworem NaOH, w wyniku czego otrzymano glicerol.

Polecenia:

- Narysuj strukturę głównego produktu opisanej na wstępie reakcji
- Jaka była masa enancjomeru *R* w produktach reakcji, jeśli do reakcji użyto 1,16 g alkoholu allilowego?
- Jak zmodyfikować układ reakcyjny, aby główny produkt miał konfigurację przeciwną (*S*)?

Produkt utleniania nadtlenkiem *tert*-butylu poddano reakcji z metanolem w roztworze metanolu sodu zamiast wodnego roztworu NaOH. Narysuj strukturę związku powstającego w tej reakcji. Wyjaśnij, dlaczego zaproponowałeś (-aś) właśnie taką strukturę produktu tej reakcji. Jeśli produkt jest związkiem chiralnym, ustal konfigurację absolutną asymetrycznego atomu (lub asymetrycznych atomów) węgla.

Wskazówka:

$$ee = \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \cdot 100\%$$

gdzie:

n_1 – liczba moli enancjomeru 1, n_2 – liczba moli enancjomeru 2, przy czym $n_1 > n_2$.

ZADANIE 52.

Cztery syntezy organiczne

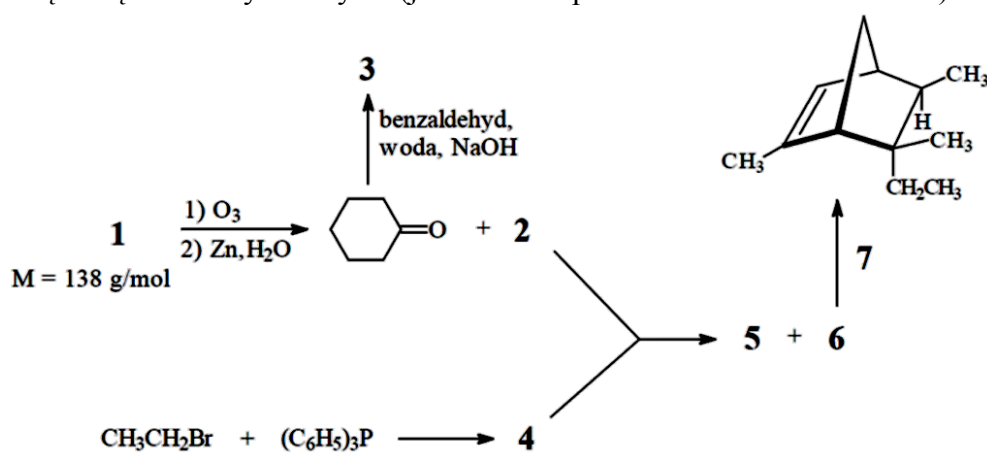
Otrzymać podane niżej związki ze wskazanych substratów jako jedynych surowców organicznych:

- 4,4'-dimetylobenzofenon** z toluenu.
- dicykloheksyloamina** (bez domieszek innych amin) z cykloheksenu .
- p*-bromonitrobenzen** z nitrobenzenu i chlorku acetylu.
- 4-fenyl-3-buten-2-on** z izopropanolu i toluenu.

ZADANIE 53.**Sekwencja reakcji organicznych**

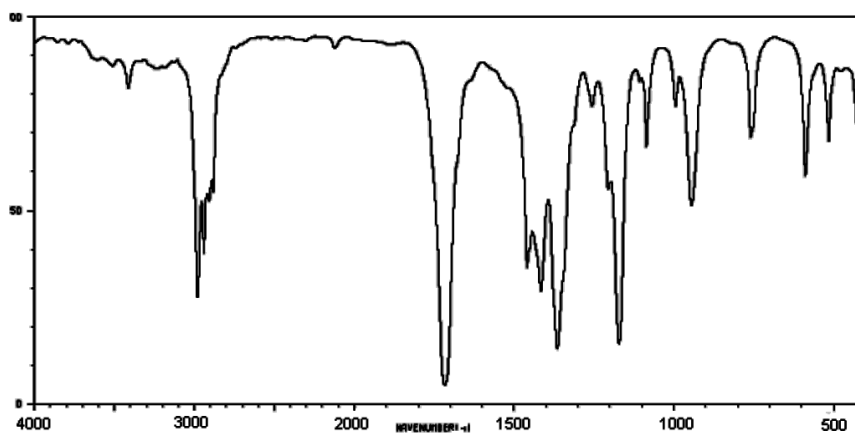
Związek **1** o masie molowej 138 g/mol poddano ozonolizie, a po hydrolizie powstałego ozonku otrzymano cykloheksanon oraz związek **2**, który poddano analizie metodami spektroskopowymi (widma załączone niżej). Po rozdzieleniu produktów ozonolizy, cykloheksanon poddano reakcji z benzaldehydem w wodnym roztworze wodorotlenku sodu, otrzymując związek **3**.

Z kolei związku **2** użyto do reakcji ze związkiem **4**, który otrzymano z trifenylofosfiny i bromoetanu w procesie katalizowanym przez zasadę. Produktami reakcji związków **2** i **4** są dwa izomery: **5** i **6**. Jeden z tych izomerów poddano reakcji ze związkiem **7**, otrzymując mieszaninę związków bicyklicznych. (jeden z nich przedstawiono na schemacie).

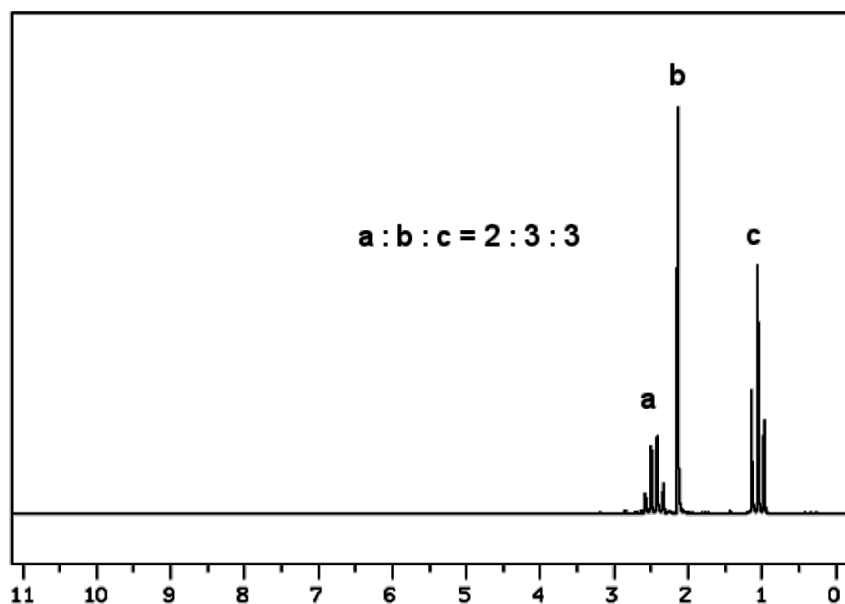
**Polecenia:**

- Narysuj wzory strukturalne związków **1**, **3**, **4**, **5**, **6**, **7**.
- Ustal i uzasadnij strukturę związku **2** podając wnioski jakie można wyciągnąć z poszczególnych widm.
- Podaj nazwy procesów:
 - cykloheksanon + benzaldehyd \rightarrow **3**
 - **2** + **4** \rightarrow **5** + **6**
 - **6** + **7** \rightarrow zw. bicykliczne.
- Podaj, do jakiej grupy związków organicznych należy związek **4**.
- Przykładem jakiej izomerii są związki **5** i **6**?
- Uzasadnij strukturę izomeru **6**, który został użyty do reakcji ze związkiem **7**.

Widmo IR związku 2:



Widmo ¹H NMR związku 2:

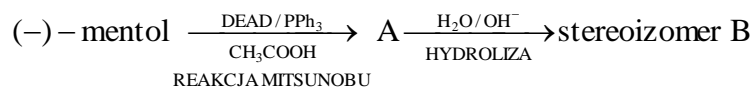


ZADANIE 54.**Stereochemia o smaku mięty**

(-)-Mentol jest ważnym produktem naturalnym, który znalazł zastosowanie m.in. w przemyśle spożywczym, farmaceutycznym, kosmetycznym i tytoniowym. Światowa produkcja tego związku przekracza 10 tys. ton rocznie. (-)-Mentol to jeden ze stereoizomerów 2-izopropyl-5-metylocykloheksanolu.

Polecenia:

- Narysuj wzór strukturalny 2-izopropyl-5-metylocykloheksanolu i podaj liczbę stereoizomerów tego związku.
- Narysuj wzór strukturalny (-)-mentolu uwzględniając usytuowanie przestrzenne podstawników przy asymetrycznych atomach węgla*, wiedząc, że pełna nazwa tego związku jest następująca: (1*R*,2*S*,5*R*)-2-izopropyl-5-metylocykloheksanol.
- Skrećalność właściwa (-)-mentolu wynosi $-50,2^\circ$. Narysuj wzór strukturalny stereoizomeru*, którego skrećalność właściwa wynosi $+50,2^\circ$.
- Z (-)-mentolu można otrzymać jego stereoizomer **B** w dwuetapowej reakcji izomeryzacji (przedstawionej na schemacie poniżej) z wykorzystaniem reakcji Mitsunobu. Na rysunku przedstawiono widma IR (-)-mentolu oraz związku **A**. Przeanalizuj oba widma skupiając się na różnicach pomiędzy nimi oraz zinterpretuj te różnice. Ustal jaka grupa funkcyjna wstępuje w związku **A**. Narysuj wzór strukturalny związku **A** i stereoizomeru **B***. Co można powiedzieć o stereochemii reakcji Mitsunobu?
Uwaga! w reakcji tej konfiguracje atomów 2 i 5 w pierścieniu mentolu nie ulegają zmianie.

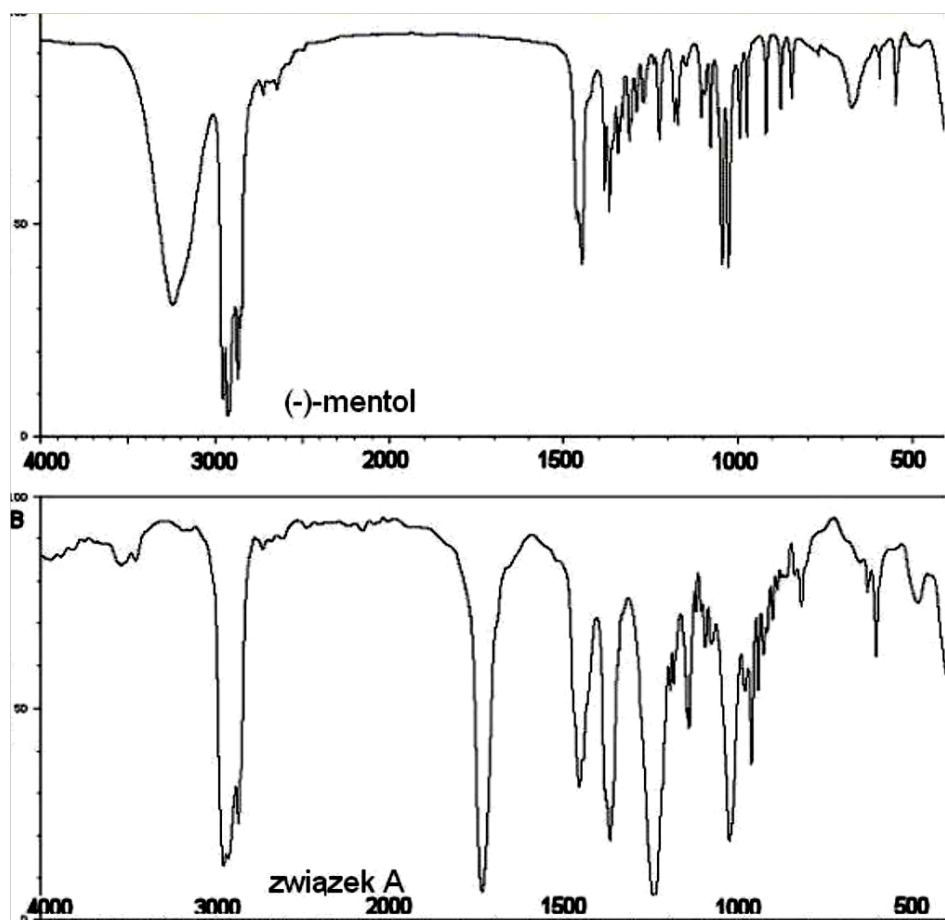


DEAD – azodikarboksylan dietylu ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC-N=N-COOC}_2\text{H}_5$)

PPh_3 – trifenylfosfina

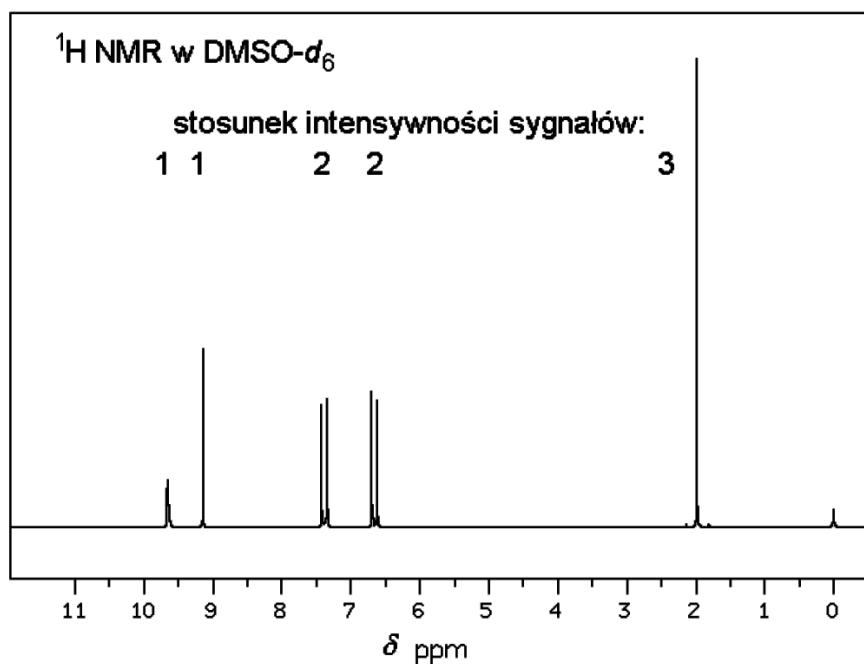
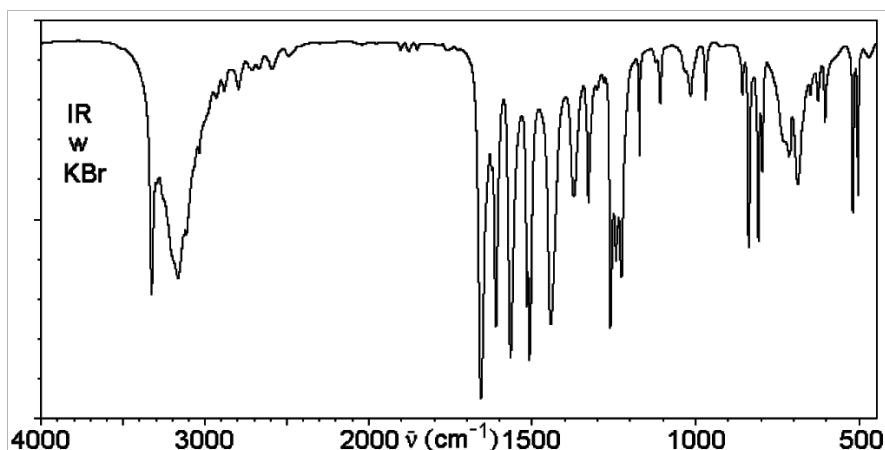
- (-)-Mentol- i stereoizomer **B** przekształcono w odpowiednie chlorki bez zmiany konfiguracji (zamiana grupy $-\text{OH}$ na $-\text{Cl}$). Następnie obydwie chlorowcopochodne poddano reakcji eliminacji. Jeden z substratów tworzył wyłącznie jeden produkt eliminacji, natomiast drugi mieszaninę dwóch produktów w stosunku 3:1. Narysuj wzory produktów reakcji eliminacji dla obu związków oraz wyjaśnij przebieg tych reakcji. W drugim przypadku zaznacz główny produkt reakcji i krótko swój wybór uzasadnij

* użyj klinów i przerywanych kresek do wskazania czy podstawnik leży nad czy pod płaszczyzną pierścienia cykloheksanowego



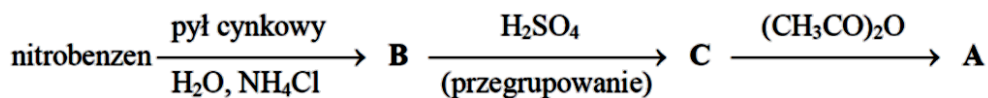
ZADANIE 55.**Pochodne kwasu salicylowego**

- A. Substratami do syntezy benorylatu, jednego z leków przeciwbólowych, mogą być: kwas salicylowy, bezwodnik octowy oraz związek **A**. Benorylat zawiera 65,17% węgla, 4,83% wodoru, 4,47% azotu i 25,53% tlenu. Widma IR (pastylka z KBr) i ^1H NMR (w deuterowanym dimetylosulfotlenku z TMS jako wzorcem wewnętrznym) związku **A** pokazane są poniżej:



W widmie ^1H NMR po dodaniu D_2O ($^2\text{H}_2\text{O}$) do próbki sygnały w zakresie $\delta = 9 - 10$ ppm zanikają.

Związek **A** można otrzymać w wyniku następujących przemian:



Związki **B** i **C** są izomerami.

Podaj:

- a) Wzór empiryczny benorylatu.
- b) Wzór strukturalny związku **A** wraz z uzasadnieniem jego budowy na podstawie analizy widm.
- c) Wzór strukturalny benorylatu.
- d) Wzory strukturalne związków **B** i **C**.

W obliczeniach przyjmij przybliżone wartości mas molowych:

C – 12 g/mol

H – 1 g/mol

N – 14 g/mol

O – 16 g/mol

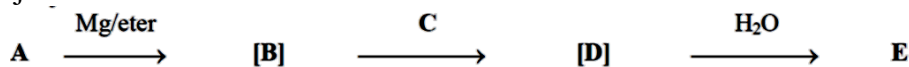
B. Kwas salicylowy zażyty w postaci leku, wydzielany jest z organizmu głównie jako wolny kwas. Jednak ok. 25% kwasu salicylowego wydalana jest w formie związanej jako glikozydy kwasu D-glukuronowego. Kwas D-glukuronowy występuje we krwi oraz w moczu i pełni ważną rolę w procesach detoksykacji organizmu. Kwas D-glukuronowy powstaje z D-glukozy w wyniku utlenienia pierwszorzędowej grupy hydroksylowej do grupy karboksylowej. Poza tym pewna ilość kwasu salicylowego jest metabolizowana na innej drodze, a mianowicie ulega hydroksylowaniu z utworzeniem kwasów zawierających więcej niż jedną grupę hydroksylową w pierścieniu.

Podaj:

- a) Wzory strukturalne dwu β -glikozydów, które powstają w procesie wiązania kwasu salicylowego przez kwas D-glukuronowy. W jednym przypadku grupą reagującą jest reszta fenolowa, a w drugim grupa karboksylowa kwasu salicylowego. Fragment cukrowy przedstaw w postaci wzoru Hawortha.
- b) Wzór izomeru kwasu dihydroksybenzoesowego, którego tworzenie się jest najbardziej prawdopodobne (jeżeli uważasz, że ze zbliżonym prawdopodobieństwem powstanie więcej niż jedna struktura, to narysuj odpowiednie wzory). Odpowiedź uzasadnij.

ZADANIE 56.**Zagadka z chemii organicznej czyli coś dla arachnofobów**

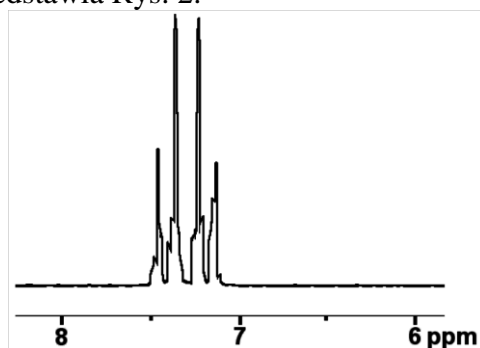
Środek przeciwko roztoczom i pająkom (związek **E**) można otrzymać w wyniku następujących reakcji:



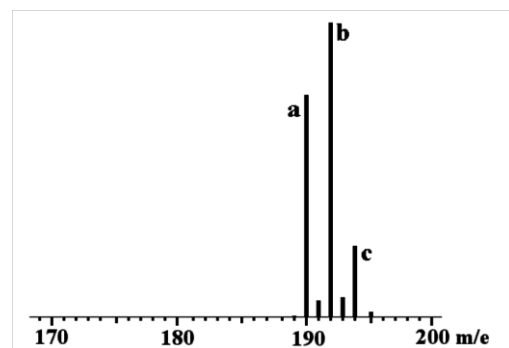
stopniowe wkraplanie dwukrotnego nadmiaru
molekowego eterowego roztworu związku **B** do
roztworu eterowego związku **C**

Związków **B** i **D** nie wyodrębnia się. Końcowy produkt **E** zawiera w cząsteczce 21,85% chloru i oprócz tego atomy węgla, wodoru i tlenu.

Masa molowa związku **A** wynosi 191,5 g/mol. Jego widmo ^1H NMR (100 MHz) wykazuje tylko dwa sygnały o przesunięciach chemicznych: $\delta = 7,21$ i $7,39$ ppm (Rys. 1.). Układ pików izotopowych w widmie MS (spektroskopia mas) związku **A** w rejonie jonu molekularnego przedstawia Rys. 2.

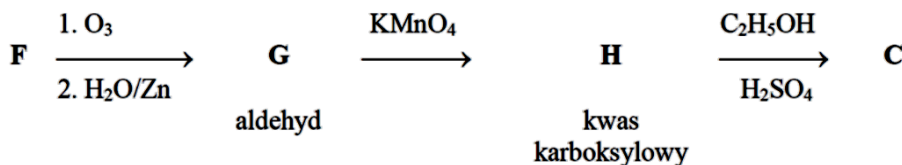


Rys. 1.



Rys. 2.

Związek **C** można otrzymać w wyniku ozonolizy cyklobutadienu (związek **F**) według następującego schematu:

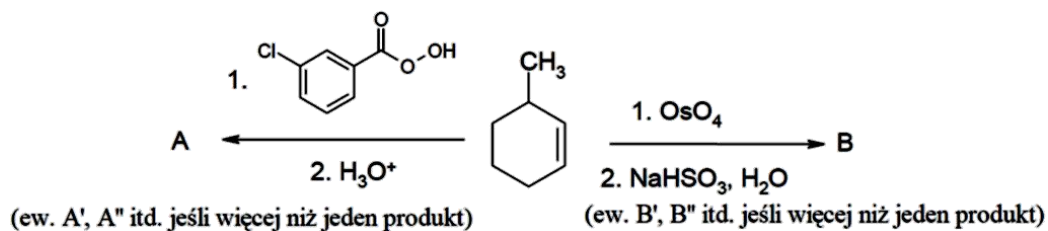
Polecenia:

- Podaj wzory półstrukturalne lub szkieletowe związków **G**, **H** i **C**.
- Zinterpretuj piki izotopowe na widmie MS związku **A**, podając skład izotopowy poszczególnych sygnałów **a**, **b** i **c** (Rys. 2.). W interpretacji tej może być pomocna informacja, że nie tylko chlor stanowi mieszaninę izotopów różniącą się liczbą masową o 2.
- Wyjaśnij obserwowany stosunek intensywności tych trzech pików izotopowych.
- Podaj wzory półstrukturalne lub szkieletowe związków **A** i **E**.
- Przedstaw schemat ciągu reakcji, w wyniku których można otrzymać związek **A** z nitrobenzenu, dysponując następującymi odczynnikami: bezwodnik octowy, Br_2 , CuCl , Fe , HCl , H_2O , H_2SO_4 , kwas octowy, Na_2CO_3 , NaNO_2 , NaOH .
- Odpowiedz na następujące pytania dotyczące widma ^1H NMR (Rys. 1):
 - czy protony, którym odpowiadają sygnały o $\delta = 7,21$ i $7,39$ ppm, są ze sobą sprzężone?
 - dlaczego obserwowane składowe sygnałów mają nierówną intensywność?
 - dlaczego obserwowane składowe sygnałów są znacznie poszerzone?

ZADANIE 57.**Izomeria *cis-trans* w układach pierścieniowych**

Jednym z przykładów zjawiska izomerii jest izomeria *cis-trans* w układach pierścieniowych. Odkrycie występowania tego typu izomerii w wielu związkach naturalnych, a także lekach i innych związkach aktywnych biologicznie spowodowało dynamiczny rozwój metod w syntezie organicznej pozwalających na otrzymywanie związków o ściśle określonym sposobie rozmieszczenia podstawników w stosunku do płaszczyzny pierścienia. Rozważ opisane niżej problemy, ściśle związane z tego typu izomerią i udziel poprawnych odpowiedzi.

A. Na schemacie przedstawiono dwie reakcje, którym poddano 3-metylocykloheksen.

Polecenia:

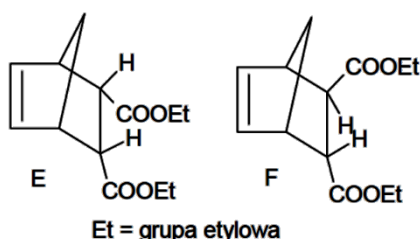
- Narysuj wszystkie produkty które mogą powstać w tych reakcjach, biorąc pod uwagę, że do reakcji wzięto mieszaninę racemiczną 3-metylocykloheksenu.
- Przypisz konfigurację absolutną wszystkim asymetrycznym atomom węgla występującym w produktach.
- Narysuj wzór krzesłowy produktu, w którym wszystkie asymetryczne atomy węgla mają konfigurację *R*.
- Narysuj produkty pośrednie powstające w obydwu reakcjach (w tym podpunkcie zaniebaj stereochemią).

B. Izomery geometryczne 3,4-dimetylocyklopentanonu **C** i **D** (uwaga: jeden z izomerów jest w postaci racematu) poddano reakcji z NaBH_4 w etanolu, a powstałe związki pośrednie zhydrolizowano w środowisku kwaśnym. W widmie protonowym NMR produktów redukcji izomeru **C**, otrzymano jeden zestaw sygnałów. Z izomeru **D** powstała natomiast mieszanina dwóch produktów rozróżnialnych przy użyciu ^1H NMR.

Polecenia:

- Narysuj wzory strukturalne **C** i **D** oraz wzory odpowiadających im końcowych produktów reakcji.
- Podaj, ile grup sygnałów będą wykazywały w widmie protonowym NMR związki **C** i **D**. Na wzorach strukturalnych tych związków zaznacz grupy protonów wykazujących takie same przesunięcia chemiczne.

C. Izomeryczne związki **E** i **F**, o podanych niżej wzorach, otrzymano w wyniku reakcji Dielsa-Aldera.

Polecenie:

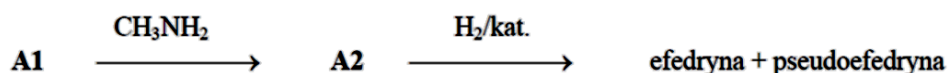
Narysuj wzory strukturalne substratów pozwalających na otrzymanie związków **E** i **F**.

ZADANIE 58.**Synteza leków**

Wiele związków stosowanych jako leki zawiera w swojej cząsteczce pierścień aromatyczny. Należą do nich m.in. efedryna i hydroksyzyna. Dogodnymi substratami do syntezy takich leków są pochodne aldehydu benzoowego lub sam ten aldehyd.

Część A

Efedryna, związek o masie molowej 165,2 g/mol, występuje w naturze i był stosowany od 4 tysięcy lat w medycynie chińskiej, między innymi jako składnik mieszanek ziołowych. Obecnie efedryna jest znanym lekiem działającym na układ krwionośny, nerwowy i oddechowy, ale budzi kontrowersje ze względu na podobieństwo strukturalne do niektórych substancji narkotycznych. Związek ten może być otrzymany z substancji **A1** w wyniku następujących przemian:



Efektywnym sposobem otrzymywania związku **A1** jest metoda biochemiczna, która polega na fermentacji sacharozy w obecności aldehydu benzoowego. Powstający przejściowo w wyniku fermentacji aldehyd octowy reaguje z aldehydem benzoowym, ale w tych warunkach nie tworzy się typowy produkt kondensacji aldolowej (związek **A0**). Przebiega nietypowa reakcja acyloinowa, prowadząca do powstania związku **A1** (enancjomer o konfiguracji *R*).

Cząsteczki efedryny i pseudoefedryny zawierają po dwa „asymetryczne” (stereogeniczne) atomy węgla i są diastereoizomerami, przy czym w pseudoefedrynie konfiguracje obu asymetrycznych atomów węgla są takie same (*R, R*). Przemiana **A1** → **A2** oraz redukcja związku **A2** przebiegają bez zmiany konfiguracji na asymetrycznym atomie węgla.

Dla związku **A1** znane są następujące dane spektroskopowe:

Widmo IR (film, cm⁻¹, podano tylko wybrane pasma):

3454	~3000	~2900	1713
------	-------	-------	------

Widmo ¹H NMR (w CDCl₃, δ w ppm od TMS):

2,08 (singlet, 3H)	5,09 (singlet, 1H)
3,88 (szeroki sygnał, 1H)	7,34 (multiplet, 5H)

Widmo ¹³C NMR (w CDCl₃, δ w ppm od TMS):

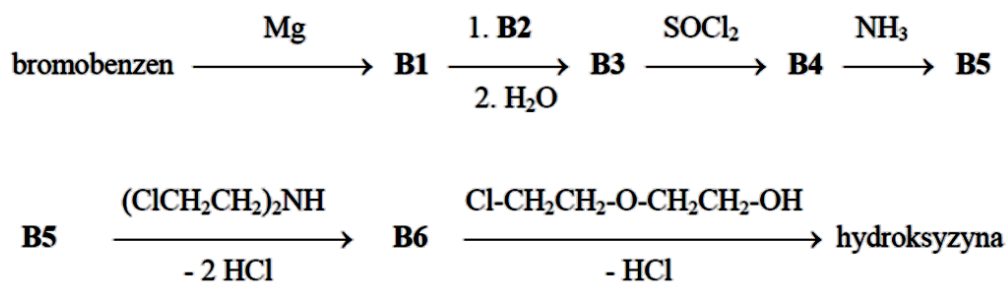
25,3	127,2	128,9	206,8
80,1	128,6	137,8	

Polecenia:

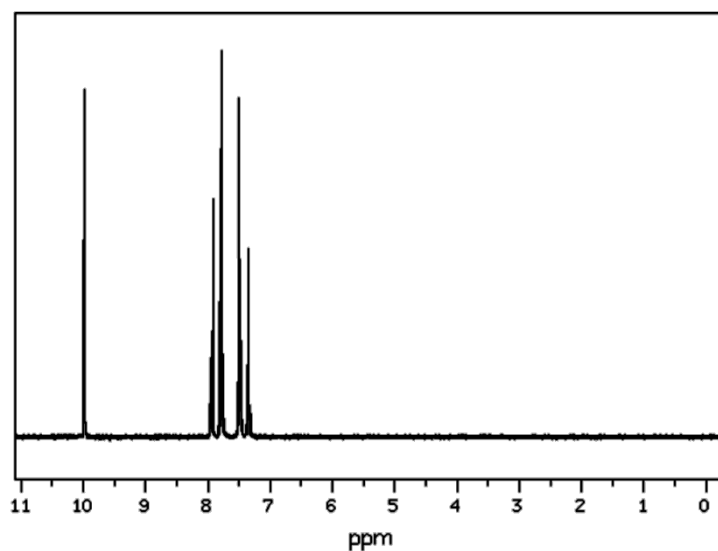
- Podaj wzór półstrukturalny lub szkieletowy związku **A0** – głównego produktu typowej kondensacji aldolowej aldehydu benzoowego i aldehydu octowego.
- Ustal wzór związku **A1** na podstawie danych spektroskopowych i przedstaw swój tok rozumowania (uzasadnienie).
- Podaj wzory perspektywiczne związków **A1**, **A2**, efedryny i pseudoefedryny.

Część B

Hydroksyzyna, stosowana jako lek przeciwdepresyjny, jest związkiem o wzorze sumarycznym $C_{21}H_{27}ClN_2O_2$ (a w postaci chlorowodorku: $C_{21}H_{29}Cl_3N_2O_2$), który można otrzymać z bromobenzenu i związku **B2** na drodze przemian opisanych schematem:



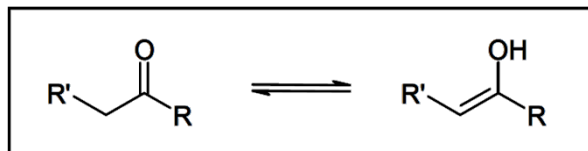
Związek **B2** jest prostą pochodną aldehydu benzoowego. Jego widmo ^1H NMR pokazane jest na rysunku:



Polecenie: Podaj wzory półstrukturalne lub szkieletowe związków **B2** – **B6**, hydroksyzyny oraz kationu występującego w jej chlorowodorku.

ZADANIE 59.**Enole i enolany w chemii organicznej**

Schemat 1 ilustruje pewne zjawisko, które stanowi podstawę wielu ważnych reakcji organicznych, ale jest też często przyczyną niekorzystnych reakcji ubocznych. Poniżej przedstawiono kilka problemów związanych z tym zjawiskiem.



Schemat 1

1. Izopropylofenyloketon poddano działaniu LDA (diizopropylamidek litu), a następnie alkilowaniu z użyciem siarczanu(VI) dimetylu (patrz schemat 2). W wyniku reakcji otrzymano dwa produkty **A** i **B**. Stosunek ilości powstałych izomerów można zmieniać modyfikując warunki reakcji. Polarne rozpuszczalniki aprotyczne (np. HMPA, heksametylofosforoamid) będą powodować zwiększanie się udziału produktu **A** w mieszaninie poreakcyjnej, podczas gdy alkohol *tert*-butylowy będzie powodował efekt odwrotny, zwiększając udział **B**.

Dane $^1\text{H NMR}$ **A**:

5H, multiplet, 7 ppm

3H, singlet, 3,3 ppm

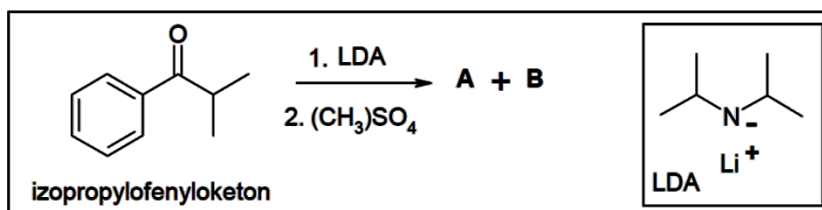
3H, singlet, 1,8 ppm

3H, singlet, 1,7 ppm

Dane $^1\text{H NMR}$ **B**:

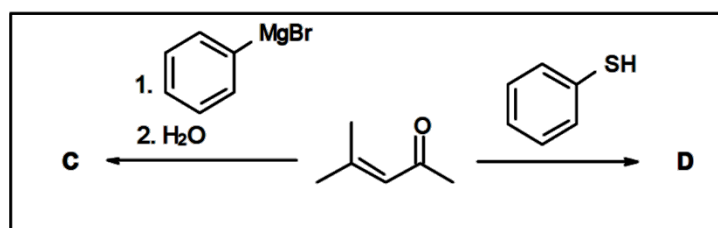
5H, multiplet, 7 ppm

9H, singlet, 1,2 ppm



Schemat 2

2. Alfa-beta nienasycony keton, przedstawiony na schemacie 3, w zależności od użytego nukleofila może ulegać reakcji addycji 1,2, bądź addycji 1,4 (addycja Michaela). W reakcji ze związkiem Grignarda powstał związek **C**, natomiast w reakcji z tiofenolem związek **D**.



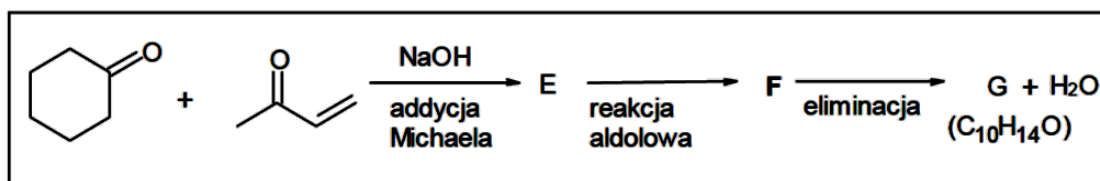
Schemat 3

3. Cykloheksanon oraz metylowinyloketon pod wpływem zasady ulegają annulacji Robinsona (Schemat 4). Jest to proces, w którym możemy wyróżnić trzy etapy. Pierwszym z nich jest wyżej wspomniana addycja Michaela, związek pośredni **E** otrzymany w wyniku tej addycji ulega następnie wewnątrzcząsteczkowej reakcji aldolowej dając związek **F**, który z kolei ulega eliminacji tworząc ostateczny produkt annulacji Robinsona, związek **G** o wzorze sumarycznym $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$.

Najistotniejsze dane $^1\text{H NMR}$ oraz IR związku **G**:

W widmie IR występuje intensywne pasmo absorpcji przy 1705 cm^{-1} .

W widmie $^1\text{H NMR}$ występuje szereg sygnałów pochodzących od protonów związanych z atomami węgla o hybrydyzacji sp^3 oraz jeden sygnał od protonu związanego z atomem węgla o hybrydyzacji sp^2 .



Schemat 4

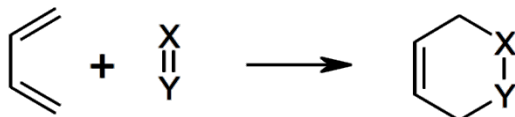
Uwaga: interpretacja danych spektralnych pełni pomocniczą rolę w rozwiązaniu zadania i nie jest konieczna w odpowiedzi.

Polecenia

- Nazwij zjawisko przedstawione na schemacie 1.
- Narysuj wzory strukturalne związków **A** i **B**.
- Wyjaśnij opisany w podpunkcie 1 wpływ rozpuszczalnika na dystrybucję produktów reakcji alkilowania.
- W zdaniu "*LDA jest silną/słabą zasadą Brönsteda oraz silnym/słabym nukleofilem*" wykreśl dwa wyrazy aby było ono prawdziwe. Wybór krótko uzasadnij.
- Narysuj wzory strukturalne **C** i **D**.
- W oparciu o teorie miękkich i twardych kwasów oraz zasad (HSAB) uzasadnij strukturę produktów **C** i **D**.
- Narysuj wzory strukturalne związków pośrednich **E**, **F** oraz produktu końcowego annulacji Robinsona **G**.

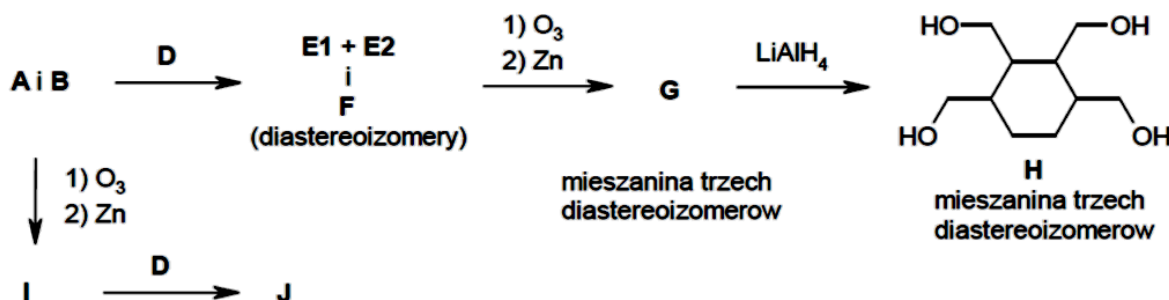
ZADANIE 60.**Reakcja Dielsa-Aldera**

Reakcje cykloaddycji, w tym reakcja Dielsa-Aldera, w zdecydowanej większości przebiegają w sposób stereospecyficzny, co oznacza, że geometria substratów (np. dienofila i dienu) determinuje strukturę powstającego produktu.



Ogólny schemat reakcji Dielsa-Aldera

- I.** Kwas o wzorze sumarycznym $C_4H_4O_4$ oraz jego estry dimetylowe (**A**, **B** i **C**) występują w formie dwóch izomerów geometrycznych oraz regioizomeru i wszystkie one ulegają reakcji Dielsa-Aldera. W wyniku reakcji Dielsa-Aldera pomiędzy mieszaniną estrów **A** i **B** (izomery geometryczne) a dienem **D**, zbudowanym wyłącznie z atomów węgla i wodoru, powstaje mieszanina diastereoizomerycznych produktów **E1**, **E2** oraz **F**. Mieszanina związków **E** i **F** w wyniku reakcji ozonolizy z pyłem cynkowym tworzy mieszaninę diastereoizomerów **G**, które w wyniku redukcji nadmiarem $LiAlH_4$ prowadzą do mieszaniny diastereoizomerów alkoholu polihydroksylowego **H**.



Związki **A** i **B** poddane ozonolizie z pyłem cynkowym tworzą ten sam związek **I**, który również wstępuje w reakcję cykloaddycji z dienem **D**. W wyniku tej reakcji tworzy się związek **J**, który jest cyklicznym eterem. Masa molowa związku **J** jest sumą mas molowych związków **D** i **I**.

II. Stereochemia w reakcji Dielsa-Aldera:

Izomer **A** w reakcji z dienem **D** tworzy mieszaninę dwóch diastereoizomerów **E1** i **E2**, które nie są chiralne. Redukcja mieszaniny diastereoizomerów **E** przy użyciu wodoru na palladzie prowadzi do jednego produktu **K**. Natomiast izomer **B** w reakcji z dienem **D** tworzy tylko produkt **F** w postaci mieszaniny racemicznej. Związek **F** w wyniku reakcji ozonolizy z pyłem cynkowym a następnie redukcji nadmiarem $LiAlH_4$ prowadzi do jednego diastereoizomeru alkoholu polihydroksylowego **H** (w postaci racematu).

Polecenia:**Część I**

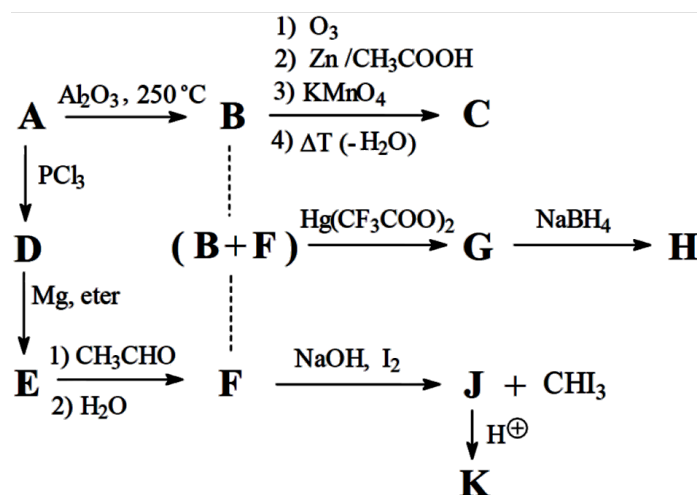
- Podaj wzór jednego z izomerów geometrycznych estrów **A** lub **B** oraz regioizomeru **C**.
- Podaj strukturę dienu **D**.
- Podaj ogólny wzór produktu Dielsa-Aldera **E/F** bez konieczności uwzględnienia stereochemii.
- Podaj wzór produktu ozonolizy **G** bez uwzględnienia stereochemii.
- Podaj wzór związku **I** oraz zaproponuj strukturę związku **J** bez uwzględnienia stereochemii.

Część II

- Określ jednoznacznie geometrię izomerów **A** i **B**.
- Podaj wzory przestrzenne związków **E** (**E1** i **E2**) oraz otrzymanego z nich związku **K**.
- Podaj wzór przestrzenny związku **F** oraz strukturę diastereoizomeru związku **H**.
- Narysuj wszystkie możliwe stereoizomery związku **J** i określ, które z nich są enancjomerami a które diastereoizomerami.

ZADANIE 61.**Uzupełnienie schematu reakcji**

Dany jest następujący ciąg reakcji:



Polecenie: Podaj masę molową związku **K** oraz wzory strukturalne związków **A** – **K**, zaznaczając również który(e) z tych związków otrzymuje się jako mieszaninę enancjomerów.

Wykorzystaj następujące dodatkowe dane:

- Związek **B** można również otrzymać ze związku **D**, działając nań **KOH** w etanolu.
- Związek **K** to kwas monokarboksylowy, nie zawierający oprócz grupy karboksylowej innej grupy funkcyjnej z tlenem, otrzymany z jego soli sodowej **J**. Analiza elementarna związku **K**: C 63,2%, H 8,8%, O 28,0%. Kwas ten nie wykazuje czynności optycznej.
- Związek **C** to bezwodnik cykliczny. Masy molowe tej substancji i związku **K** mają taką samą wartość. Związek **C** nie wykazuje czynności optycznej.

Masy molowe [g/mol]: C – 12 H – 1 O – 16

ZADANIE 62.

Aktywne biologicznie pochodne indolu

Tryptaminy to pochodne indolu (związek heterocykliczny zbudowany ze skondensowanych pierścieni benzenowego i pirolowego), powszechnie występujące w organizmach żywych. Należą do nich między innymi ważne neuroprzekaźniki, przykładowo melatonina, czy serotonina. Z tego też względu inne pochodne tryptaminy nie są obojętne dla organizmów ludzkich, mogą być wykorzystywane w medycynie lub mieć właściwości halucynogenne.

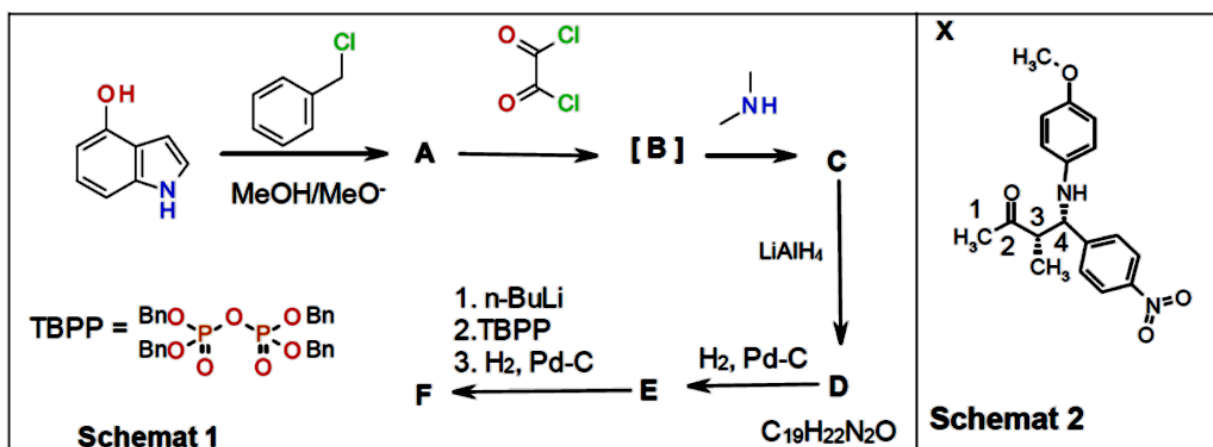
Jedna z ufosforylowanych pochodnych tryptaminy pochodzenia roślinnego (**F**) została otrzymana w wyniku kilkuetapowej syntezy, przedstawionej na schemacie 1. Związkiem wyjściowym w tej syntezie jest 4-hydroksyindol. Wiadomo, że najbardziej reaktywną pozycją indolu jest pozycja C-3 w pierścieniu pirolowym, która charakteryzuje się bardzo dużą reaktywnością w aromatycznej substytucji elektrofilowej, ale może również brać udział w reakcjach typowych dla enamin.

W 4-hydroksyindolu grupę fenolową zabezpieczono stosując chlorek benzylu w obecności metanolanu sodu. W rezultacie powstał związek **A**, który poddano acylowaniu Friedla-Craftsa chlorkiem oksalilu, w wyniku czego powstał związek **B**. Związek **B** bez wydzielania poddano reakcji z dimetyloaminą, co doprowadziło do powstania związku **C**. W kolejnym etapie przeprowadzono redukcję przy użyciu LiAlH_4 prowadzącą do **D** (wzór sumaryczny $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$), a następnie katalityczne uwodornienie w wyniku czego powstał związek **E** i toluen jako produkt uboczny. W ostatnim etapie reakcji związek **E** przekształcono w **F** stosując kolejno:

1. n-butylofit,
2. pirofosforan tetra-*O*-benzylowy (TBPP)
3. katalityczne uwodornienie (Pd/C , H_2).

Homolog związku **E**, o wzorze sumarycznym $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$ zwany 4-hydroksygraminą, można otrzymać w wyniku multikomponentowej reakcji (reakcji Mannicha), działając na związek **A** formaldehydem i dimetyloaminą, a w kolejnym etapie stosując katalityczne uwodornienie.

W wyniku podobnej reakcji multikomponentowej, wychodząc jednak z innych substratów, można otrzymać związek **X**. W reakcji tej powstaje mieszanina kilku stereoizomerów (schemat 2 przedstawia tylko jeden z nich).



Polecenia:

- a) Narysuj wzory strukturalne związków **A** – **F** oraz 4-hydroksygraminy.
- b) Narysuj wzory strukturalne substratów do otrzymywania związku **X**.
- c) Związek **X** można otrzymać z tych samych substratów, ale w postaci czystej stereochemicznie (tak jak pokazano na rysunku). Wskaż, co należy zrobić, aby tak się stało:
 - podnieść temperaturę.
 - zmieszać składniki w odpowiedniej kolejności.
 - reakcje prowadzić w obecności L-proliny.
 - mieszać reagenty zawsze w tę samą stronę.
- d) Określ konfigurację absolutną centrów stereogenicznych związku **X**.
- e) Wyjaśnij z czego wynika reaktywność pozycji C-3 w indolu, wyjaśnienie poprzyj odpowiednimi strukturami mezomerycznymi.